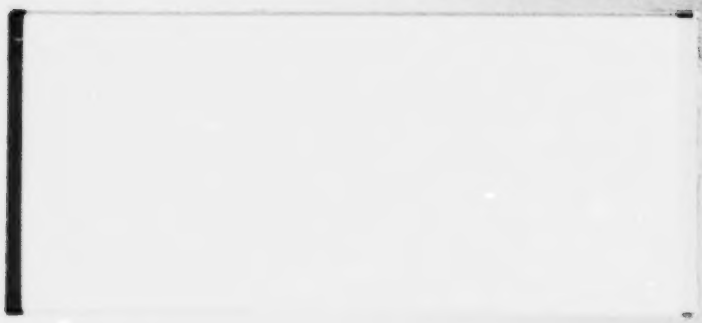
CRIQ

86-02910/



Le Centre de recherche industrielle du Québec est une société d'État dont la mission est de soutenir et stimuler le développement technologique des entreprises manufacturières du Québec.

Le CRIQ travaille donc en étroite collaboration avec les industriels pour les aider à réaliser leurs objectifs en leur offrant des services sur mesure:

- l'information,
- le développement de produits et de procédés de fabrication,
- l'assistance technique,
- l'aide au transfert de technologie.

Le personnel compétent et expérimenté du CRIQ de même que ses laboratoires et ateliers bien équipés tant à Québec qu'à Montréal sont à la disposition de tout industriel soucieux d'innover.

CONTRACT RAPPORT NO. 1SQ82-00179

REQUISITION NO: 23440-2-9156

CONTRACTOR: Centre de Recherche Industrielle du Quebec

MISE AU POINT ET ESSAIS DE PERFORMANCE D'UN NOUVEAU CATALYSEUR POUR LA CONVERSION DES ALCOOLS SIMPLES EN ESSENCE SYNTHÉTIQUE

Dossier CRIQ no 532-1910

Rapport technique no MAT-85-099

SEPTEMBRE 1985

FC 5387

Rapport final

Contrat no MAS 26SQ.23440-2-9156

PRÉPARÉ PAR:

KEE LEEN
Groupe procédés chimiques
Secteur matériaux et procédés

PAUL TOUPIN, ing.
Groupe procédés chimiques
Secteur Matériaux et procédés

J.R. CHANG
Groupe procédés chimiques
Secteur Matériaux et procédés

INGÉNIEUR PAUL TOUPIN 31704 QUÉBEC

APR 2 3 1986
MICROMEDIA

INGÉNIEUR Pierre Desilets 19291 QUÉBEC

C.G.:

D.S.:

Sainte-Foy, le 17 septembre 1985

CRIQ
CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

EXECUTIVE SUMMARY

As part of a research contract sponsored by Canmet, experimental work was carried out on ZMQ-TB, a new and selective zeolithe catalyst composed of titanoborosilicate crystal. ZMQ-TB is patent pending in the E.E.C. countries (DE, FR, GB, IT, NL) and has already been patented in Canada (1 185 227) and U.S.A. (4 519 998).

The main objectives of the first part of the project were the synthesis, physico-chemical characterization and preliminary testing of several catalytic preparations of ZMQ-TB, which only differed from one another in their respective Si/Ti+B ratiometric proportions. In the second part of the project, a highly automated process development unit (PDU) having a maximum daily capacity of around 8 litres of crude gasoline was used to carry out catalytic tests over extended periods (up to 4 weeks). However, in this present project, the production of crude gasoline was set at around 2 litres/24 hours.

ZMQ-TB is an aluminum-free synthetic zeolithe composed of titanoborosilicate crystal. It has a crystal structure which falls under the category of synthetic zeolithe belonging to the pentasil family. The efficient conversion of methanol into high-octane synthetic gasoline is made possible by certain properties of ZMQ-TB, namely its selective form and its acidity. Moreover, ZMQ-TB also has a remarkable thermal stability both in the presence of air and water vapour.

In order to obtain comparative results, performance tests were conducted on ZMQ-Tb and a reference catalyst of the ZSM-5 type. In the present work unless otherwise specified, it is this reference catalyst synthetized by CRIQ, which is identified as ZSM-5. Preliminary and longer term trials gave products for which representative analysis are presented hereafter.

a) Crude gasoline yield

Trial	Duration (day)	Catalyst formulas	Cycle number	MeOH Conversion (%w/w)	Crude gasoline yield in relation to total weight of MeOH (% w/w)
T-1	26	ZMQ-TB4B	1	99,5+	31,60
T-6	19	ZMQ-TB4B	2	99,5+	34,10
T-7	25	ZMQ-TB4b	1	99,5+	32,70
B-7	12	ZSM-5	1	99,5+	30,90

Stoechiometric yield is 44% gasoline and 56% water.

b) Crude gasoline characteristics

Gasoline	Octan number (RON)	Paraffins	Olefins	Naphthenes	Aromatics	Durene
		(% w/w)				
ZMQ-TB4B	92-95	42,54	22,04	6,94	28,48	4,31
ZSM-5	92-95	46,97	9,37	4,09	39,56	4,58
Super unleaded (Ultramar)	97*	41,55	13,63	2,62	42,20	0,26

* Supplied by the Ministère des Transports du Québec.

The main characteristics of the ZMQ-TB catalyst are:

. it gives methanol conversion rates exceeding 99% (weight basis);

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

- the susceptibility to cokefaction of ZMQ-TB is about 3 times lower than that of ZSM-5. Expressed in grams of carbon/100 g of methanol, the respective numbers are 0,02 and 0,058 for ZMQ-TB and ZSM-5. This difference can be attributed to the higher cracking potential of ZMS-5;

- in order to control temperature increases in the conversion reactor, the recycling of light gases is of the utmost importance to maintain catalytic activity over an extended period;

- the catalytic activity of ZMQ-TB4B, expressed in g of methanol/g of catalyst, lies between 550 and 600;

- olefin selectivity increases while aromatic and propane selectivities decrease with time; this tendency being more important for ZMO-TB4B than for ZSM-5;

- a ZMQ-TB4B catalyst which has been regenerated by slow and controlled combustion of coke deposit is almost as efficient as a fresh catalyst;

- when the alkylates catalytically produced from isobutane and the C_2-C_4 olefins and taken into account. The C_4^+ hydrocarbons represent on the average 94% of the total hydrocarbons produced. A C_4^+ hydrocarbon yield of 37-38% is then obtained.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

The results of evaluation tests on a composite sample of 22 litres of crude gasoline, which were carried out using a six-cylinder GM motor at the NRC laboratory in Ottawa, show that this gasoline has the characteristics of conventional unleaded gasoline.

CONCLUSIONS AND RECOMMANDATIONS

In conclusion, the great efforts undertaken during this project led to the development of ZMQ-TB, which from the viewpoint of activity, selectivity and stability, has given results which are comparable to or better than those obtained with ZSM-5 concerning the conversion of methanol into high-octane synthetic gasoline.

Under present market conditions the economics of the catalytic conversion of methanol to gasoline does not look too attractive. However, one must keep in mind that a new and canadian catalyst is now available and in fact has the potential to become a strategic alternative on terms of fuel supply stability.

It is believed that the next step toward an industrial application for this new catalyst should be a premilinary technico-economic analysis of the methanol to gasoline conversion process. In addition, other applications like the production of olefins and other hydrocarbons should also be considered.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

SOMMAIRE EXECUTIF

En instance de brevet dans les pays de la C.E.E (DE, FR, GB, IT, NL) et breveté au Canada (1 185 227) et aux États-Unis (4 519 998), le ZMQ-TB, catalyseur zéolithique de forme sélective constitué par le titanoborosilicate cristallin, a fait l'objet de travaux expérimentaux dans le cadre d'un contrat de recherche parrainé par CANMET.

La première partie du projet avait pour tâches principales la synthèse, les caractérisations physico-chimiques et les tests préliminaires de plusieurs préparations catalytiques du ZMQ-TB, lesquels se différencient seulement au niveau de leurs rapports ratiométriques Si/Ti+B respectifs. Dans la deuxième partie du projet, une unité de développement de procédé (UDP) hautement automatisée et ayant une capacité quotidienne maximale d'environ 8 litres d'essence brute a été utilisée pour permettre la réalisation des essais catalytiques sur de longues durées (jusqu'à 4 semaines). Cependant, dans le cadre du présent projet, la production d'essence brute a été préalablement fixée à environ 2 litres/24 heures.

En bref, le ZMQ-TB est une zéolithe synthétique exempte d'aluminium constituée par le titanoborosilicate cristallin. Il possède une structure cristalline qui le classe parmi les zéolithes synthétiques appartenant à la famille des pentasils. La conversion efficace du méthanol sur le ZMQ-TB en essence synthétique à haut indice d'octane est rendue possible grâce à ses propriétés de forme sélective et acide. De plus, il possède une stabilité thermique remarquable tant dans l'air qu'en présence de vapeur d'eau.

Plusieurs essais ont été faits avec le ZMQ-TB et le ZSM-5, fabriqués au CRIQ. Les tests préliminaires et les essais à long terme ont donné des produits pour lesquels nous présentons ci-dessous quelques analyses représentatives.

a) Rendement en essence brute

Essai	Durée	Catalyseur	Nombre de cycle	Conversion globale de MeOH	Rendemement en essence brute par rapport au poids total de MeOH
	(d)			(% poids)	(% poids)
T-1	26	ZMQ-TB4B	1	99,5+	31,60
T-6	19	ZMQ-TB4B	2	99,5+	34,10
T-7	25	ZMQ-TB4B	1	99,5+	32,70
B-7	12	ZSM-5	1	99,5+	30,90

Le rendement stoechiométrique est de 44% de gasoline et de 5,6 d'eau.

b) Caractéristiques de l'essence brute

Essences	Indice d'octane (RON)	Paraffines	Oléfines	Napthènes	Aromatiques	Durène
				(% poids)		
ZMQ-TB4B	92-95	42,54	22,04	6,94	28,48	4,31
ZSM-5	92-95	46,97	9,37	4,09	39,56	4,58
Super sans plomb (Ultramar)	97*	41,55	13,63	2,62	42,20	0,26

* Fourni par le Ministère des Transports du Québec.

Basé sur tous les tests effectués, les principales caractéristiques du ZMQ-TB sont:

. dans la majorité des cas, les préparations catalytiques du ZMQ-TB ont donné des taux de conversion du méthanol supérieurs à 99% en poids;

. la susceptibilité à la cokéfaction du ZMQ-TB est 3 fois plus petite que celle du ZSM-5. Exprimé en grammes de carbone/100 g de méthanol, les valeurs obtenues ont été 0,02 pour le ZMQ-TB et 0,058 pour le ZSM-5. On peut attribuer ceci au plus grand pouvoir de cracking du ZSM-5;

. le recyclage des gaz légers dans le réacteur de conversion pour y contrôler la hausse de température est vital pour le maintien de l'activité catalytique dans le temps;

. l'activité catalytique du ZMQ-TB4B dans le temps exprimée en g de méthanol/g de catalyseur est entre 550 et 600;

. la sélectivité vis-à-vis des oléfines croît et celle vis-à-vis des aromatiques et du propane décroît en fonction du temps; et ce d'une façon plus marquée pour le ZMQ-TB4B que pour le ZSM-5;

. le ZMQ-TB4B régénéré par combustion lente et contrôlée du dépôt de coke maintient une efficacité presque comparable à celle du catalyseur frais;

. si l'on tient compte des alkylates fabriqués catalytiquement à partir d'isobutane et des oléfines C_2 -C_4, les hydrocarbures C_4^+ représentent en moyenne 94% du poids des hydrocarbures totaux produits. Le taux de rendement en hydrocarbures C_4^+ deviendrait alors de 37-38% en poids par rapport à la charge totale de méthanol.

Les résultats des tests d'évaluation d'un échantillon composite de 22 litres bruts réalisés dans un moteur à six cylindres GM au laboratoire du CNRC à Ottawa ont démontré que l'essence possède les caractéristiques d'une essence conventionnelle sans plomb.

CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

Les efforts soutenus que nous avons déployés au cours de ce projet se sont concrétisés par la mise au point du ZMQ-TB, qui du point de vue de l'activité, de la sélectivité et de la stabilité, a donné des résultats comparables ou meilleurs que ceux obtenus avec le ZSM-5 relativement à la conversion du méthanol en essence synthétique à haut indice d'octane.

Face à la situation économique actuelle et au marché de la gasoline, il est évident que la conversion catalytique du méthanol en essence n'est pas très attrayante. Cependant, il faut garder à l'esprit que le ZMQ-TB est maintenant disponible et représente une alternative stratégique pour les gouvernements et l'industrie pour assurer la stabilité de l'approvisionnement de gasoline.

La prochaine étape vers une application industrielle de ce nouveau catalyseur devrait être une étude technico-économique pour la conversion du méthanol en gazoline. De plus d'autres applications comme la production d'oléfines et d'autres hydrocarbures devraient être aussi considérées dans le cadre de la continuation des travaux.

TABLE DES MATIÈRES

Page

1.0 CONVERSION CATALYTIQUE DU MÉTHANOL EN HYDROCARBURES 1-4

2.0 LES ZÉOLITHES PENTASILS: CATALYSEURS DE CONTACT POUR LA CONVERSION DU MÉTHANOL EN ESSENCE SYNTHÉTIQUE 5

2.1 Introduction 5-7
2.2 Structures et propriétés des zéolithes 7-13

3.0 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU ZMQ-TB 14-15

3.1 Source de silicium 15-17
3.2 Formule générale du ZMQ-TB 17-18
3.3 Travaux expérimentaux 18
3.3.1 Synthèse des préparations catalytiques 18
3.3.2 Caractérisation physico-chimique des préparations catalytiques 18-19
3.3.3 Analyse radiocristallographique.....20
3.3.4 Détermination du degré de cristallinité relative 20-25
3.3.5 Analyse élémentaire 25-26
3.3.6 Spectroscopie infrarouge 26-27
3.3.7 Surface BET 27-28
3.3.8 Analyse quantitative d'eau et d'ions tétrapropylammonium du réseau du ZMQ-TB 28
3.3.9 Détermination du volume poreux du ZMQ-TB par adsorption du pentane à 20° C 29

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLE DES MATIÈRES
(Suite)

Page

3.3.10 Mesures RMN haute résolution à angle magique et état solide 30
3.3.11 Mesures RMN haute résolution à angle magique du Si 31
3.3.12 Mesures RMNHR à angle magique du ^{11}B 31-32
3.3.13 Spectroscopie de photoélectron à rayon-X (XPS ou ESCA) 32-35
3.3.14 Microscopie électronique à balayage..35-38

4.0 ESSAIS PRÉLIMINAIRES DES PRÉPARATIONS CATALYTIQUES 39

4.1 Introduction 39
4.2 Système réactionnel 39-41
4.3 Tests préliminaires des préparations catalytiques 42-43
4.3.1 Cokéfaction des catalyseurs 43-44
4.3.2 Effet du sodium sur le taux de conversion 44-45
4.3.3 Conditions de travail pour les tests préliminaires 45-46
4.3.4 Résultats des essais 47
4.3.5 Analyses des produits 47-51
4.4 Discussions 51-61

5.0 DESCRIPTION DE L'UNITÉ DE DÉVELOPPEMENT DE PROCÉDÉ 62

5.1 L'unité de production 62-66
5.2 L'unité de contrôle 66-73
5.3 L'unité d'enregistrement et traitement de données 73-74
5.4 L'unité d'analyses 74-76
5.5 Mise en service et fonctionnement de l'UDP...77-79
5.6 Stabilisation thermique du système 79
5.7 Démarrage de l'unité 79-80
5.8 Fonctionnement normal 80-81
5.9 Recirculation des gaz et purge 81

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLE DES MATIÈRES
(Suite)

Page

5.10 Analyses des gaz de recirculation 81-82
5.11 Analyses des gaz à la sortie du réacteur no 1 83
5.12 Analyse des gaz et des liquides provenant du collecteur d'essence 83-84
5.13 Régénération du catalyseur de conversion 85-87

6.0 ESSAIS DE LONGUE DURÉE DANS L'UNITÉ DE DÉVELOPPEMENT DE PROCÉDÉ 88

6.1 Introduction 88-89
6.2 Catalyseur de déshydratation - Al_2O_3.....90
6.3 Essai avec le ZSM-5 90-95
6.4 Essais avec le ZMQ-TB4B 96-104
6.5 Bilans de masse 104-108
6.6 Discussion des résultats 109-124

7.0 CARACTÉRISATION ET TEST DE PERFORMANCE DE LA GAZOLINE BRUTE 125-129

CONCLUSIONS.....130-131
RECOMMANDATIONS.....132

BIBLIOGRAPHIE 133-135

ANNEXE A: Bilan de masse et distribution des produits

ANNEXE B: Test de performance dans un moteur

ANNEXE C: Norme ASTM grade 2 pour l'essence sans plomb

ANNEXE D: Résultats des essais ZSM-5-B-1 à B-6 et ZMQ-TB-T-2 à T-5-

1.0 CONVERSION CATALYTIQUE DU MÉTHANOL EN HYDROCARBURES

Pouvant être produit via le gaz de synthèse à partir de diverses ressources naturelles abondamment disponibles au Canada, comme le gaz naturel, le charbon, les résidus lourds dérivés des sables bitumineux et du brut, et la biomasse sous presque toutes ses formes, le méthanol est considéré à l'heure actuelle comme un des plus importants composés chimiques de base en vertu de ses utilisations potentielles comme carburant de substitution, précurseur de l'essence synthétique, et matière de départ pour la production de méthyle-tert-butyle-éther et de divers produits vitaux pour l'industrie pétrochimique. Il est connu que l'utilisation carburant du méthanol pur ou en mélange avec l'essence a des avantages comme des inconvénients, lesquels sont décrits au tableau 1.1 (1,31). Il y a quelque temps, la société General Motors (2) a émis un avertissement aux propriétaires des voitures GM contre l'utilisation du gazohol dans les moteurs et conséquemment, elle ne serait pas dans l'obligation de respecter les garanties si de telles utilisations étaient faites. D'autre part, cette même société a récemment pris la décision de discontinuer, du moins pour les années à venir, la production des voitures à moteurs diesel, dû à la très faible demande pour de telles voitures. Il semble donc que les voitures roulant à l'essence continueront à maintenir leur dominance dans le secteur des transports pour bien des années encore.

Compte tenu de l'importance de l'essence sur la scène énergétique il n'est pas surprenant de trouver un grand nombre de projets de recherche portant sur le développement de nouveaux procédés de production d'essence. A long terme l'objectif est évidemment d'assurer une source renouvelable d'essence. A court terme l'objectif est

TABLEAU 1.1
LE MÉTHANOL COMME CARBURANT

	MÉLANGE MÉTHANOL/GAZOLINE	MÉTHANOL PUR
AVANTAGES	1. Des mélanges 2,5% méthanol, 2,5% terbutyl alcool et 95% gazoline sont déjà vendus dans les États du Sud. 2. Ces mélanges peuvent augmenter l'indice d'octane de 88 à 91.	1. Utilisé dans un moteur approprié le méthanol pur fourni une efficacité énergétique beaucoup plus élevée (environ 30%) qu'un moteur à essence conventionnelle. 2. Le méthanol pur ne provoque évidemment pas de séparation de phase.
INCONVÉNIENTS	1. L'augmentation de la concentration du méthanol au-dessus de 3% tend à provoquer une séparation de phase en présence d'eau. 2. En concentration plus élevée, il peut arriver une certaine dégradation des composantes des moteurs. 3. En concentration trop élevée, il peut y avoir perte de performance	1. L'un des inconvénients du méthanol pur est sa basse tension de vapeur qui cause des problèmes de démarrage par température en-dessous de 10° C. 2. La corrosion du carburateur et du moteur est un inconvénient qui pourrait être solutionné mais qui entraînerait des coûts supplémentaires. 3. Il faut environ 2 litres de méthanol pour faire l'équivalent énergétique d'un litre de gazoline. Les facilités de transport et d'entreposage du méthanol sont donc désavantagées.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

de produire une essence à très haut indice d'octane de façon à avoir un carburant qui pourrait être mélanger à des essences provenant de sources conventionnelles mais ayant un faible indice d'octane. Cet aspect est très important si l'on considère l'élimination éminente du tétraéthyl de plomb dans la production d'essence. L'un des procédés les plus prometteurs est sans aucun doute la conversion du méthanol en essence.

La toute première usine de transformation du méthanol en essence synthétique au monde, utilisant le procédé de la Mobil Oil, est actuellement en construction en Nouvelle Zélande au coût de 1,475 milliards de dollars (3). Sa mise en production est prévue pour la fin de 1985. La production annuelle d'essence synthétique sera de 15 millions de barils. L'usine utilisera le méthanol fabriqué à partir du gaz naturel en provenance des gisements Maui au large de la côte ouest de la Nouvelle-Zélande.

Précédant la découverte en 1974-1975 selon laquelle le méthanol pourrait être converti sélectivement en essence (3), plusieurs tentatives ou études ont été faites par divers chercheurs pour convertir le méthanol en hydrocarbures. Parmi ces études figurent celles de Sernagiotto (4) et de Pearson (5) qui décrivent la décomposition du méthanol en un mélange d'hydrocarbures au contact d'oxyde de phosphore. Dans un procédé breveté par Grosse et Snyder (6), le méthanol est converti en hydrocarbures à hautes températures et pressions au contact du chlorure de zinc. Ces hydrocarbures renferment une forte teneur en hexaméthylebenzène. D'autre part, Fawcette et Howk (7) revendiquent un procédé pour la production de cire à partir du méthanol sur un catalyseur à base de molybdite métallique. Bien qu'intéressant, aucun de ces procédés n'a connu le succès que la zéolithe ZSM-5 a connu.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

D'autres études sur la conversion du méthanol en hydrocarbures sur les zéolithes autre que sur le ZSM-5 ont été réalisées par Mattox (8), Venuto et Landis (9), Swabb et Gates (10), Zatorski et al (11), et Spenser et al (12). Zatorski et al, par exemple, ont démontré qu'il est possible de convertir le méthanol en hydrocarbures sur la H-modernite. Spenser et al ont utilisé le H-Nu-1 (12) pour convertir le méthanol en hydrocarbures dont la composition est semblable à celle des hydrocarbures obtenus sur le ZSM-5. Quoique ces études aient démontré qu'il est possible de convertir le méthanol en hydrocarbures au contact de ces zéolithes, il est à noter que celles-ci vieillissent beaucoup plus rapidement que le ZSM-5. A l'heure actuelle, il est généralement admis que la haute performance du ZSM-5 relativement à la conversion du méthanol en essence est attribuée à son acidité élevée, et à la forme, l'agencement et la dimension de ses canaux (13).

Dans le cadre du projet faisant l'objet de ce rapport nous avons évalué un nouveau catalyseur soit le titanoborosilicate cristallin (ZMQ-TB) en tant que catalyseur de conversion du méthanol en essence synthétique. Ce catalyseur est le premier catalyseur canadien pour la conversion du méthanol en essence (Brevet # 1 185 227).

2.0 LES ZÉOLITHES PENTASILS: CATALYSEURS DE CONTACT POUR LA CONVERSION DU MÉTHANOL EN ESSENCE SYNTHÉTIQUE

2.1 Introduction

Il est tout à fait approprié selon nous de commencer ce rapport en évoquant les premières lignes de Breck au tout début de son livre classique intitulé: "Zeolithe Molecular Sieves" (14) qui se lit comme suit: "Il est rare dans notre société technologique que la découverte d'une nouvelle famille de matériaux minéraux ait connu un succès scientifique et industriel aussi retentissant que celle des tamis moléculaires zéolitiques". Certes, leur impact dans l'industrie est comparable à celui du procédé Haber de fabrication de l'ammoniac ou des catalyseurs Ziegler-Natta de polymérisation utilisés couramment dans l'industrie des matières plastiques (15) Depuis la découverte en 1974 par les chercheurs de la société Mobil Oil du fameux procédé MTG (methanol-to-gasoline) (16), la catalyse a connu un essor tellement prodigieux que certains experts sont d'avis qu'une ère nouvelle de la catalyse n'a pas tardé à éclore et à se consolider surtout dans les années 70 où l'énergie était une des préoccupations majeures du monde industriel. Cette ère nouvelle de la catalyse est caractérisée par une tendance grandissante de faire le design de nouveaux catalyseurs à haute spécificité applicables à des procédés spécifiques et par une meilleure connaissance des caractéristiques physico-chimiques des catalyseurs et une meilleure compréhension des mécanismes de réactions et de la chimie des surfaces. Or, le grand progrès réalisé en catalyse au cours de la dernière décennie n'a été rendu possible que grâce au développement et à la mise au point des techniques de caractérisation et de mesures sophistiquées.

Découvertes en 1756 par le minéralogiste suédois, Cronstedt, qui les avait reconnues comme faisant partie d'un nouveau groupe de minéraux, les zéolithes signifiant "pierre qui bout" constituent une classe de la grande famille des aluminosilicates naturels à laquelle appartiennent également les argiles. On différencie les zéolithes des argiles par la rigidité de leur structure cristalline et par l'existence dans leur réseau de canaux et/ou de cavités qui peuvent être comblés par des molécules comme celles de l'eau par exemple, sans variation notable des dimensions des cristaux. Les argiles, par contre, se gonflent en adsorbant l'eau. Sous l'effet de la chaleur, l'eau du réseau zéolithique peut être éliminée sans l'effondrement de la structure qui devient alors très poreuse. La surface spécifique des zéolithes est de l'ordre de 300-800 m^2/g. Leur haute porosité couplée à la facilité avec laquelle s'opère l'échange entre leurs cations et ceux de la solution environnante les rendent utiles comme échangeurs d'ions et adsorbants. Les cristaux de zéolithe déshydratée peuvent adsorber d'autres molécules que l'eau à condition que la dimension de celles-ci soit inférieure à celle de leurs canaux et cavités. C'est ainsi qu'en 1932 MacBain introduisit le concept de tamisage moléculaire par les zéolithes. Mais c'est grâce aux travaux de Barrer (17) sur l'adsorption sélective et la séparation de gaz par les zéolithes que celles-ci ont par la suite trouvé de nombreuses utilisations comme dans le séchage des gaz et des liquides, la séparation des gaz et l'enlèvement de composés sulfurés du pétrole.

Le lancement des zéolithes dans le monde industriel des catalyseurs a été rendu possible au début des années 60 grâce aux travaux menés par les chercheurs américains des sociétés Linde et Mobil Oil qui cherchaient à combiner les propriétés d'adsorption des zéolithes avec leur

aptitude à échanger leurs cations contre d'autres cations de la solution environnante, de façon à leur conférer des propriétés catalytiques. Les zéolithes synthétiques ont progressivement déplacé les argiles et les aluminosilicates amorphes dans le cracking catalytique du pétrole. On estime aujourd'hui qu'environ 90% des installations de cracking de pétrole emploient les zéolithes. Tout récemment, cependant, un certain regain d'intérêt s'est manifesté en regard à l'exploitation de certaines propriétés intrinsèques des argiles dans le développement des catalyseurs piliers dont l'ouverture des pores est contrôlable (18).

Suite logique de l'évolution progressive de la recherche sur les zéolithes, la découverte du ZSM-5, dont l'équivalent naturel n'existe pas, par les chercheurs de la société Mobil Oil vers la fin des années 60 (19) a été suivie quelques mois plus tard par celle ayant trait à la conversion du méthanol en essence synthétique à haut indice d'octane au contact du ZSM-5. Sous l'effet locomoteur de cette dernière découverte, plusieurs analogues du ZSM-5 ont été synthétisés. On peut en citer quelques-uns: la silicalite (20), le borosilicate (21), le ferrosilicate (22), le chromosilicate (23), l'arsenosilicate et le silicate d'antimoine (24), le ferroaluminosilicate (25) et le titanosilicate (26). Récemment, la société Union Carbide a mis au point une nouvelle famille de zéolithes à base de phosphates d'aluminium mieux connue sous le nom de Alpo (27).

2.2 Structures et propriétés des zéolithes

Les zéolithes qui répondent à la formule générale exprimée en oxydes molaires:

$M_{x/n}:(AlO_2)_x:(SiO_2)_y:z\ H_2O$

où n étant la valence du cation échangeable M, sont des aluminosilicates cristallins formés par des réseaux tétraédriques de SiO_4 et de AlO_4 dont les atomes de silicium et d'aluminium sont réunis par la mise en commun d'atomes d'oxygène. L'assemblage des tétraèdres dans l'espace donne des polyèdres qui délimitent un réseau de canaux, cages ou cavités, dans lesquels se trouvent les ions positifs de métaux alcalins ou alcalino-terreux dont la fonction est d'équilibrer les charges négatives portées par les tétraèdres AlO_4^-. Donc, les zéolithes présentent une structure ordonnée et définie qui comprend de grandes et de petites cavités qui communiquent entre elles par des canaux. On différencie les zéolites par la dimension et l'agencement des polyèdres dans l'espace qui définissent les volumes et formes des canaux et des cavités.

Le ZSM-5 est une zéolithe synthétique d'aluminosilicate cristallin appartenant à la famille des pentasils. La maille réticulaire du ZSM-5 peut être représentée par la formule structurale:

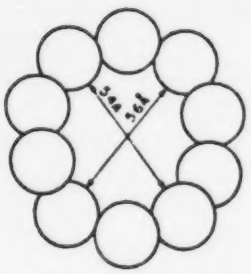
$M_{x/n}:(AlO_2)_x:(SiO_2)_y:zH_2O$

où la somme de x et y donne le nombre de tétraèdres dans la maille réticulaire, et le rapport y/x peut varier de 5 à l'infini.

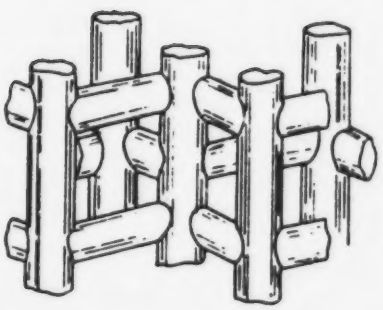
Dans la formule générale du ZSM-5 donnée ci-haut, lorsque y/x est infiniment grand, le produit est la silicalite qui est électriquement neutre. La silicalite (28) est un polymorphe de la silice qui ne possède pas de cations échangeables, donc pas de propriétés acides intrinsèques. Lorsque M est un proton, le ZSM-5 peut devenir un acide Bronsted dont la force est comparable à celle de solutions sulfuriques concentrées. Lorsque tous les sites catalytiques sont neutralisés, le ZSM-5 ne possède que des propriétés d'adsorption. La présence de cette acidité constitue un des éléments essentiels des zéolithes en catalyse de cracking et d'isomérisation. En modifiant le nombre de sites acides, donc la force acide, et la nature de ces centres (Bronsted ou Lewis), les propriétés du ZSM-5 peuvent changer considérablement. De telles modifications peuvent être effectuées en faisant varier le rapport Al/(Al + Si). En général, une diminution de ce rapport se traduit par une diminution du nombre des sites acides et par une augmentation de la force acide.

La résistance du ZSM-5 à l'effrondement de son édifice cristallin à de hautes températures et en présence de la vapeur d'eau représente une de ces propriétés remarquables. En général, une augmentation dans le rapport Si/Al amène une stabilité thermique croissante de la zéolithe et augmente son caractère hydrophobe. La désactivation irréversible du ZSM-5 à des températures relativement basses est souvent causée par la présence de la vapeur d'eau pour des raisons que l'on ignore encore. Cependant, le ZSM-5, qui possède un caractère hydrophobe, est relativement plus stable en présence de la vapeur que les zéolithes de type X et Y qui sont hydrophiles. La stabilité ainsi que l'activité du ZSM-5 sont liées à la teneur en sodium. La stabilité thermique du ZSM-5 est à la fois remarquable et complexe si on considère qu'elle est une phase métastable.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC



10 anneaux d'oxygène
(canaux droits)



Système de canaux

Figure 2.1: Structure du ZSM-5

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

La charpente aluminosilicique se décrit par un assemblage des anneaux pentagonaux (d'où pentasil) des tétraèdres de SiO_4 et AlO_4.

Chaque unité comporte huit anneaux. Les unités sont liées les unes aux autres en formant des chaînes, lesquelles sont connectées pour donner des feuillets. La structure tri-dimensionnelle du ZSM-5 est obtenue en liant ces feuillets. Cet agencement conduit à un système de canaux droits disposés parallèlement à la direction (010) (voir figure 1.1). Leurs ouvertures ellipsoïdales ont des dimensions de 0,54 nm x 0,56 nm. Ils s'interconnectent avec des canaux ayant des ouvertures presque circulaires de 0,51 nm x 0,55 nm et pointent sinusoïdalement dans la direction (001), comme indiqué à la figure 2.1. Ce système de deux types de canaux interconnectés fait du ZSM-5 un tamis moléculaire bi-dimensionnel. C'est ce tamis bi-dimensionnel qui confère au ZSM-5 sa grande sélectivité.

Depuis l'introduction du concept de sélectivité de forme dans la catalyse par Weisz et Frilette en 1960 (29), des études ont été réalisées pour tenter d'expliquer le rôle de sélectivité de forme qu'exercent certains types de zéolithes dans des réactions chimiques et pour démontrer l'applicabilité de ce phénomène. Ce phénomène est attribué à la dimension des fenêtres ou des pores qui varie selon la nature des cations dans le réseau de la zéolithe, ainsi qu'à la taille et à la forme ou conformation des molécules sous des conditions données. A titre d'exemple, on peut citer l'adsorption des alcanes linéaires et l'exclusion des formes branchées sur la zéolithe CaA (5A). D'autre part, il est connu que les molécules de triglycérides dérivées des huiles végétales par exemple et dont le diamètre est voisin de 1 nm peuvent en se déformant facilement pénétrer dans les pores et les canaux du ZSM-5 (30).

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

On peut distinguer certains types de sélectivité de formes par les contraintes imposées par la dimension des pores, soit sur l'entrée de la molécule réagissante, soit sur la sortie de la molécule résultant de la réaction ou sur la formation de certains états transitoires.

La sélectivité vis-à-vis des réactifs se produit lorsque seulement une certaine partie de ces réactifs est capable de diffuser à travers les pores du catalyseur à cause de leur dimension qui est suffisamment petite. La sélectivité vis-à-vis des produits de la réaction se produit lorsque certains composés des produits formés sont trop gros pour diffuser hors du catalyseur de sorte qu'ils sont, soit transformés en de plus petites molécules, soit qu'ils finissent pas boucher les pores du catalyseur.

On rencontre le phénomène de sélectivité restreinte vis-à-vis des états transitoires lorsqu'il y a prévention de certaines réactions dont les intermédiaires transitoires exigeraient plus d'espace que disponible dans les cavités ou aux intersections des canaux. Le contrôle de trafic moléculaire qui peut se produire dans des zéolithes ayant plus d'un type de systèmes de pores comme le ZSM-5 permet l'entrée préférentielle des molécules réagissantes dans un système de pores quelconque et la sortie des produits résultant de la réaction par l'autre système de pores, de sorte que la contre-diffusion soit minimisée.

Les canaux ou les pores des zéolithes ont des dimensions moléculaires. Dans le domaine de la catalyse hétérogène appliquée, ce sont les zéolithes possédant des ouvertures de pores caractérisées ou délimitées par 8, 10 et 12 anneaux d'atomes d'oxygène qui se sont avérées les plus importantes. Ces zéolithes possèdent quatre caractéristiques catalytiques désirables à savoir:

- elles possèdent des cations échangeables, ce qui permet l'introduction par la technique d'échange d'ions des cations ayant des propriétés catalytiques diverses;

- sous forme protonique, elles ont un pouvoir acide élevé qui est essentiel aux diverses réactions comme l'isomérisation, le cracking, la conversion des alcools simples en essence synthétique, l'akylation, etc.;

- les diamètres de leurs pores sont inférieurs à 1 nm;

- elles possèdent des pores ayant une ou plusieurs tailles.

Leurs propriétés de tamisage moléculaires sont attribuées aux deux dernières caractéristiques.

3.0 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU ZMQ-TB

SYNTHÈSE

Le ZMQ-TB peut être synthétisé par deux méthodes de préparation suivant les conditions de synthèse définies ci-après. Dans la première méthode (méthode A), on utilise comme ion templet une source d'ions de tétrapropylammonium comme le bromure ou l'hydroxyde de tétrapropylammonium. Dans la deuxième méthode (méthode B), on utilise un mélange de deux réactifs liquides à savoir le tri-n-propylamine et le n-bromopropane comme précurseur des cations de tétrapropylammonium.

Au cours de l'élaboration du mode d'obtention du ZMQ-TB, on a pris en considération certains facteurs qui pourraient:

- exercer une influence sur les caractéristiques physiques telles que son degré de cristallinité et la granulométrie des particules;

- influencer la sélectivité vis-à-vis du processus de la cristallisation au niveau de la formation des phases cristallines mixtes;

- influencer le temps de cristallisation;

- influencer sur son acidité.

RAPPORTS INITIAUX D'OXYDES MOLAIRES DES RÉACTIFS

$\frac{SiO_2}{B_2O_3}$	10 - 175
$\frac{SiO_2}{TiO_2}$	10 - 75
$\frac{OH^-}{SiO_2}$	0,1 - 2
$\frac{R_2O}{R_2O + M_{2/n}}$	0,2 - 0,97
$\frac{H_2O}{OH^-}$	10 - 500

3.1 Source de silicium

On a utilisé deux sources de silicium pour la préparation du ZMQ-TB. La première source est le Nalcoag 1030^{MD} qui est une dispersion colloïdale de particules sphériques de silice dans l'eau. Ces particules non-agglomérées qui portent des charges négatives sont stabilisées par des contre-ions de sorte que le système résultant soit en équilibre. La surface des colloïdes est composée de groupements silanol qui sont partiellement ionisés mais qui peuvent être neutralisés par les ions de sodium. Les caractéristiques physico-chimiques du Nalcoag 1030 sont données ci-après.

% Silice colloïdale:	30
% Na_2O:	0,40
pH:	10,2

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

viscosité à 25° C, cps	moins que 5
poids spécifique à 20° C	1,205
surface spécifique moyenne, m^2/g	190-270
dimension moyenne des particules, µ	11-16
point de précipitation, °C	4,4

La deuxième source de silicium est le Brand "O" de la société National Silicates Limited. Produit à base de silicate de sodium, le Brand "O" a les caractéristiques physico-chimiques suivantes:

% SiO_2	29,5
% Na_2O	9,15
SiO_2/Na_2O	3,22
Densité Beaumé à 20°C	42,2
Poids spécifique à 20° C	1,410
Viscosité à 20° C	400

Lors de la synthèse du ZMQ-TB, les effets combinés du chlorure de sodium ajouté, des cations de tétrapropylammonium et de la réaction entre la silice et le bore/-titane produisent la coagulation/gélification du NalcoAG 1030. Le pH élevé du milieu réactionnel tend à contrecarrer ces effets. Dans le cas du Brand "O", la gélification est réalisée principalement à l'aide d'un acide fort dont la fonction est de neutraliser l'alcali présent. Normalement, le pH élevé de la solution aqueuse du Brand "O" n'enregistre un changement que lorsque l'alcali est complètement neutralisé. Cette capacité tampon que possède le silicate de sodium augmente lorsque la fraction de silice soluble augmente. C'est pourquoi donc les solutions diluées de silicate de sodium tendent à maintenir constant leur pH malgré l'addition d'un acide. Le pH d'une solution aqueuse de 5% de Brand "O" est environ 11,4.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Normalement, des précipités dont la plupart sont amorphes sont formés lorsque les sels des métaux lourds réagissent avec le silicate de sodium en milieu aqueux. Ils sont constitués de l'acide silicique libre et du métallo-silicate. Il semble qu'il y ait deux voies par lesquelles un métallo-silicate quelconque peut se former. La première implique la réaction des anions de silicate directement avec les cations métalliques. Selon l'autre voie, les atomes de silicium sont partiellement remplacés par ceux du métal suivant par traitement hydrothermique sous pression autogène.

3.2 Formule générale du ZMQ-TB

Le titanoborosilicate cristallin connu sous l'appellation ZMQ-TB et qui appartient à la famille des zéolithes pentasils répond de manière générale à la formule I donnée ci-après, exprimée au moyen des rapports molaires des oxydes:

$$0,9 \pm 0,2\ M_2\ O : [a\ TiO_2 : b\ B_2O_3]: ySiO_2.\ zH_2O \qquad (I)$$

où M est au moins un cation de valence n, par exemple les métaux alcalins ou alcalino-terreux, a et b ont chacun une valeur supérieure à 0 mais inférieure à 1 de sorte que a + b = 1, y représente une valeur supérieure à 4, z représente un nombre qui peut être 0 à 150 ou davantage.

La composition du précurseur du ZMQ-TB, lequel est souvent écrit comme (M, TPA)-ZMQ-TB où M est un métal, peut être représentée par la formule II, exprimée par les rapports molaires des oxydes:

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

$$0,9 \pm 0,2\ [xR_2O + (1 - x)\ M_2\ O]:[aTiO_2:bB_2O_3]:ySiO_2\ .\ zH_2O \qquad (II)$$

où R est le cation tétra de propylammonium, x représente une valeur supérieure à 0 mais inférieure à 1, et les autres lettres ont les mêmes significations que dans la formule I.

3.3 Travaux expérimentaux

3.3.1 Synthèse des préparations catalytiques

La préparation des catalyseurs dont la majorité a fait l'objet de tests préliminaires dans un petit système réactionnel, a été effectuée selon la méthode de préparation A ou B, comme indiqué au tableau 3.1. Y sont également donnés les rapports des réactifs de départ en termes d'oxydes molaires utilisés dans la synthèse de ces préparations catalytiques.

3.3.2 Caractérisation physico-chimique des préparations catalytiques

On a fait appel à plusieurs techniques d'analyses et de caractérisations dans le but d'obtenir des informations qualitatives ou quantitatives sur la composition, la structure, l'état d'oxydation du titane, la surface spécifique et le degré relatif de cristallinité du ZMQ-TB. Sont présentés ci-après une description des travaux effectués, les résultats obtenus, et là où il a été jugé nécessaire, une discussion des résultats.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 3.1

RAPPORT DES RÉACTIFS DE DÉPART EN TERMES D'OXYDES MOLAIRES

ZMQ-TB

PRÉPARATIONS CATALYTIQUES	MÉTHODE DE PRÉPARATION	$\frac{SiO_2}{B_2O_3}$	$\frac{SiO_2}{TiO_2}$	$\frac{SiO_2}{(B_2O_3 + TiO_2)}$	$\frac{OH^-}{SiO_2}$	$\frac{(TPA)_2O}{(TPA_2O + Na_2O)}$	$\frac{Na_2O}{TPA_2}$	$\frac{TPA}{SiO_2}$	$\frac{H_2O}{OH}$	$\frac{H_2O}{SiO_2}$
ZMQ-TB1	A	14,30	100,41	12,52	0,36	0,34	1,93	0,19	100,56	36,21
ZMQ-TB2	A	28,69	69,47	20,31	0,17	0,52	0,92	0,19	211,67	36,22
ZMQ-TB3B	A	28,60	66,94	20,04	0,20	0,33	2,04	0,10	200,00	12,03
ZMQ-TB3C	B	28,60	66,94	20,04	1,56	0,06	15,34	0,10	23,15	36,18
ZMQ-TB3D	B	28,60	66,94	20,04	1,51	0,09	9,94	0,15	23,90	36,18
ZMQ-TB4A	A	18,58	69,47	14,66	0,14	0,57	0,77	0,19	252,00	36,1
ZMQ-TB4B	A	18,58	69,47	14,66	0,14	0,58	0,73	0,19	265,80	36,10
ZMQ-TB4B2	A	18,50	69,47	14,66	0,19	0,50	1,01	0,19	191,71	36,10
ZMQ-TB5	A	15,8	69,47	12,87	0,15	0,56	0,79	0,19	244,05	36,10

ZSM -5

PRÉPARATIONS CATALYTIQUES	MÉTHODE DE PRÉPARATION	$\frac{SiO_2}{Al_2O_3}$	$\frac{OH^-}{SiO_2}$	$\frac{TPA_2O}{(TPA_2O + Na_2O)}$	$\frac{Na_2O}{TPA_2O}$	$\frac{TPA}{SiO_2}$	$\frac{H_2O}{OH}$	$\frac{H_2O}{SiO_2}$
ZSM-5 (1)	A	50,06	0,11	0,62	1,57	0,18	223,00	37,10
ZSM-5 (2)	A	39,32	0,13	0,58	0,723	0,18	279,6	37,10
ZSM-5 (3)	A	35,07	0,11	0,62	0,62	0,18	326,00	37,10

3.3.3 Analyse radiocristallographique

Des diagrammes de diffraction des rayons-X de chacun des catalyseurs préparés suivant la technique des poudres ont été obtenus au moyen d'un diffractomètre à rayons-X Philips, à l'aide du rayonnement K-alpha du cuivre conjointement avec un monochromateur focalisant AMR (cristal courbe de graphite) à fente fixe. Un diagramme de diffraction des rayons-X typique du ZMQ-TB et celui d'une préparation catalytique qui comporte des phases cristallines mixtes sont montrés aux figures 3.1 et 3.2. Le diagramme du ZSM-5* est montré à la figure 3.3.

Le ZMQ-TB présente un diagramme de diffraction des rayons-X qui comprend les raies de diffraction de différentes intensités données dans le tableau 3.2.

3.3.4 Détermination du degré de cristallinité relative

On peut définir le degré de cristallinité par l'équation suivante:

$$\text{Degré de cristallinité} = (A_e / A_r) \times 100$$

où A_e est l'aire totale des pics entre $2\theta_1$ et $2\theta_2$ de l'échantillon, A_r est l'aire totale des pics entre les mêmes angles d'une référence dont la cristallinité est arbitrairement fixée à 100%.

Dans le cas qui nous concerne, $2\theta_1$ et $2\theta_2$ sont 22° et 25°, respectivement. Dans l'intervalle de ces angles, la zéolithe de type ZSM-5 donne des pics de diffraction bien spécifique (32).

*NOTE: Sauf avis contraire, le ZSM-5 et les catalyseurs du type ZMQ-TB mentionnés dans ce rapport, ont tous été fabriqués au CRIQ.

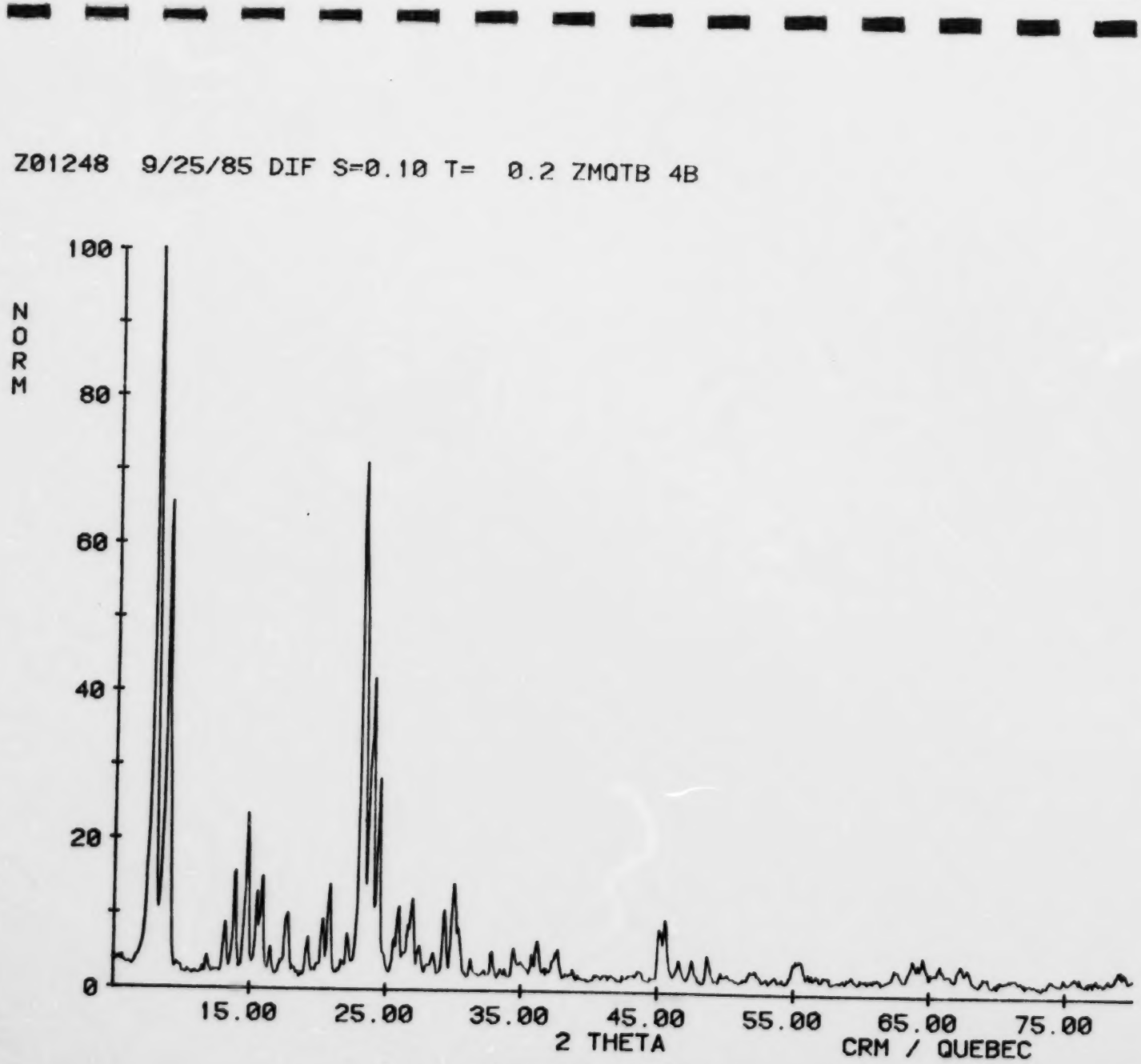


Figure 3.1: Diffractogramme au rayon-X

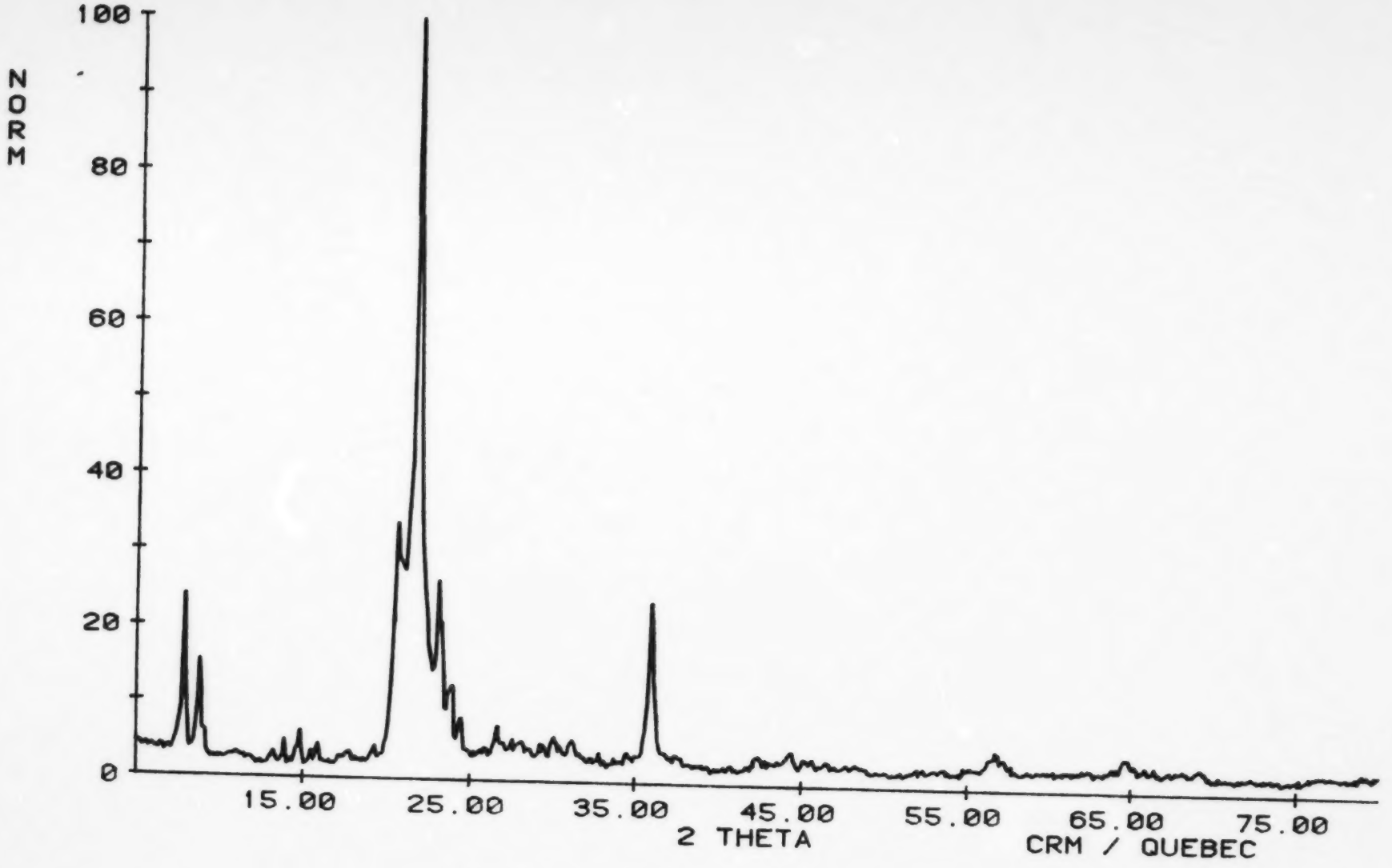


Figure 3.2: Diffractogramme au rayon-X

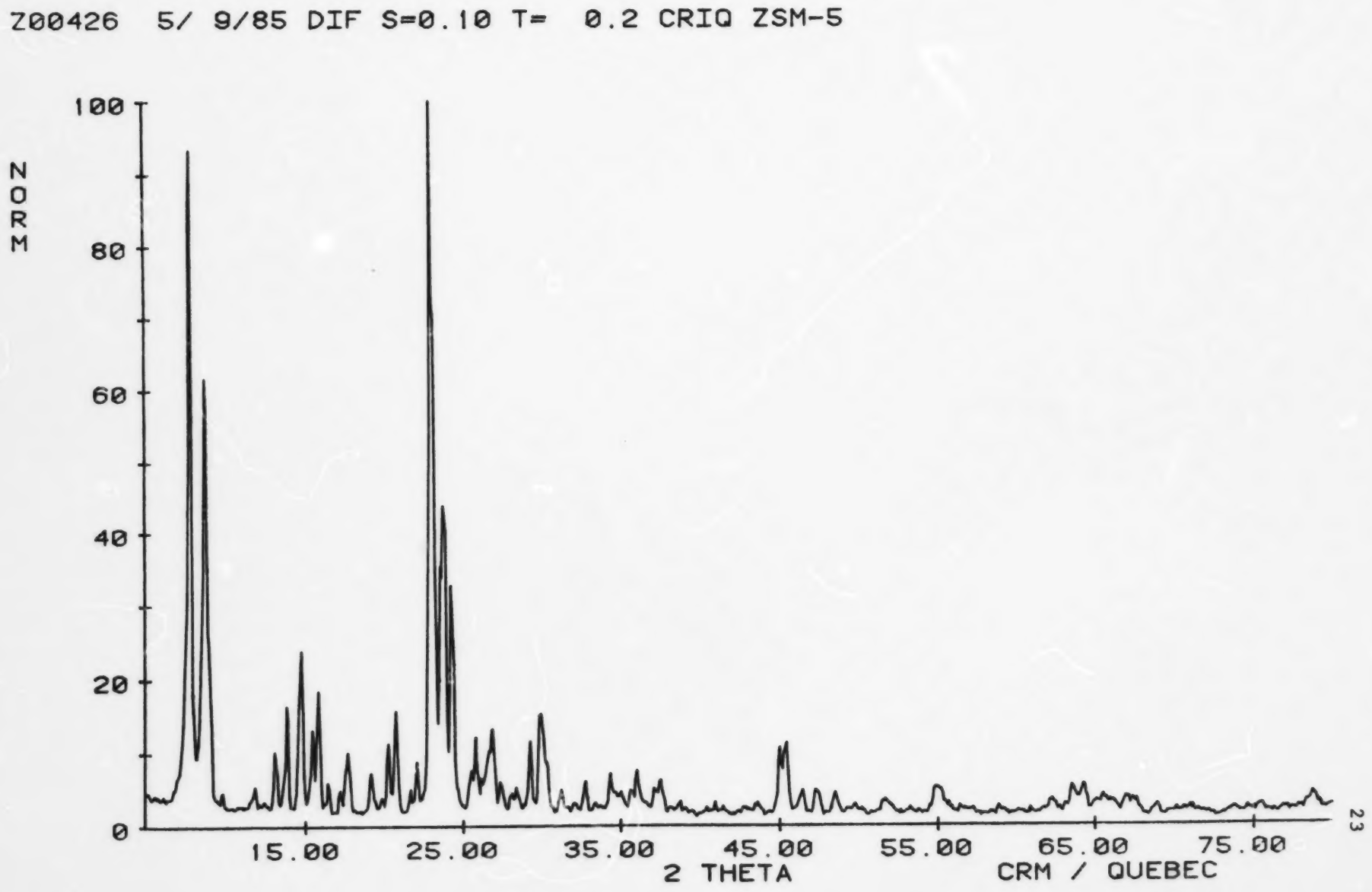


Figure 3.3: Diffracrogramme au rayon-X

TABLEAU 3.2
DIFFRACTION-X DU ZMQ-TB

DISTANCE RÉTICULAIRE CRISTALLINE	INTENSITÉ RELATIVE
11,1 ± 0,2	MS - S
9,9 ± 0,2	M - S
8,8 ± 0,2	VW - W
7,35 ± 0,15	VW - W
6,95 ± 0,15	VW - W
6,59 ± 0,1	VW - W
6,31 ± 0,1	W
5,97 ± 0,1	W
5,54 ± 0,1	W
5,50 ± 0,1	W
5,26 ± 0,1	VW - W
5,06 ± 0,1	VW - W
4,95 ± 0,1	VW - W
4,58 ± 0,08	W
4,40 ± 0,08	VW - W
4,30 ± 0,08	W
4,22 ± 0,08	W
3,96 ± 0,05	W
3,80 ± 0,05	S - VS
3,70 ± 0,05	S - VS
3,63 ± 0,05	MS - S
3,40 ± 0,05	W
3,29 ± 0,05	W
3,27 ± 0,05	W
3,21 ± 0,05	VW
3,10 ± 0,05	VW
3,03 ± 0,05	W
2,96 ± 0,02	W - M
2,91 ± 0,02	W
2,84 ± 0,02	VW
2,76 ± 0,02	VW
2,70 ± 0,02	VW - W
2,58 ± 0,02	W
2,46 ± 0,02	W
2,375 ± 0,02	VW
1,983 ± 0,02	W
1,975 ± 0,02	W
1,936 ± 0,02	VW
1,897 ± 0,02	VW
1,648 ± 0,02	VW

VS - très forte
S - forte
MS - mi-forte
W - faible
VW - très faible

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Lors des prises de mesures, on ne disposait pas d'un échantillon de ZSM-5 pur de commerce ayant un degré de cristallinité de 100%. On a donc choisi un échantillon des préparations catalytiques dont la valeur de A_e a été la plus élevée, comme référence. Le comptage de scintillations pour chacune des préparations catalytiques a été effectué à deux reprises. Le deuxième comptage a été fait après que le porte-échantillon ait été déplacé très légèrement par rapport au faisceau incident de rayons-X et ce, pour essayer d'éliminer "l'hétérogénéité" de la couche mince de l'échantillon. La valeur rapportée pour chacun des échantillons au tableau 3.3 représente la moyenne de deux mesures.

TABLEAU 3.3
DEGRÉ DE CRISTALLINITÉ RELATIVE

PRÉPARATIONS CATALYTIQUES	ZSM-5	TB-1	TB-2	TB-3B	TB-4B	TB-5
% cristallinité relative par rapport au ZMQ-TB5	80,8	88,0	91,3	61,6	83,8	100,0

3.3.5 Analyse élémentaire

Pour le dosage de l'aluminium, du sodium, du titane et du bore, on a fait appel à deux techniques d'analyse instrumentale: l'absorption atomique et la fluorescence-X. Le silicium a été dosé par gravimétrie.

A partir des résutats des analyses élémentaires des préparations catalytiques, on peut:

- calculer les rapports d'oxydes molaires;
- vérifier la teneur en sodium dans l'échantillon, ce qui fournit des informations quant à l'efficacité des échanges d'ions.

Les résultats d'analyses de certaines préparations catalytiques sont présentés au tableau 3.4

TABLEAU 3.4
ANALYSE ÉLÉMENTAIRE

CATALYSEURS	ZMQ-TB1	ZMQ-TB2	ZMQ-TB4B	ZMQ-TB5	ZSM-5
SiO_2 (% en poids)	97,33	97,33	96,91	96,91	87,94
TiO_2 (% en poids)	1,501	1,451	1,751	1,852	---
B_2O_3 (% en poids)	0,708	0,965	0,965	0,998	---
Na_2O (% en poids)	0,022	0,007	0,008	0,034	0,0135
Al_2O_3 (% en poids)	---	---	---	---	3,590
Perte au feu, etc.	0,440	0,244	0,370	0,210	8,443
SiO_2/TiO_2	86,2	89,2	73,6	69,6	---
SiO_2/B_2O_3	159,3	116,9	116,3	112,5	---
$SiO_2/(TiO_2 + B_2O_3)$	55,9	50,6	45,1	43	---
SiO_2/Na_2O	4 565	14 347	12 501	2 941	6 723
SiO_2/Al_2O_3	---	---	---	---	41,6

3.3.6 Spectroscopie infrarouge

Outil important dans l'étude du mécanisme de réaction, de l'adsorption et la désorption de certains composés, et des groupements -OH de la zéolithe, la spectroscopie infrarouge peut être aussi employée pour vérifier la présence de certains métaux comme le titane et le bore en position tétraédrique dans l'édifice cristallin de la zéolithe. Des bandes infrarouges situées à environ 950 et 920 cm^{-1} confirmeraient respectivement la présence du bore et du titane en position tétraédrique dans le ZMQ-TB.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Des spectres infrarouges dans la région spectrale 400-1000cm^{-1} ont été pris sur des échantillons de plusieurs préparations catalytiques du ZMQ-TB au moyen d'un spectromètre à transformation Fourier, modèle Nicolet 60SX. Ces échantillons ont été dispersés dans le Nujol.

Ces résultats montrent que le bore et le titane sont incorporés en position tétraédrique dans l'édifice cristallin du ZMQ-TB.

3.3.7 Surface BET

La surface BET de chacune des préparations catalytiques préalablement calcinées à 540° C a été déterminée au moyen d'un analyseur de surface semi-automatique de Micrometrics. Les résultats obtenus sont présentés au tableau 3.5. Il est à noter que chaque résultat est la moyenne de deux prises de mesure.

TABLEAU 3.5
SURFACE BET

	CATALYSEURS					
	ZMQ-TB1	ZMQ-TB2	ZMQ-TB3B	ZMQ-TB4B	ZMQ-TB5	ZSM-5
Surface BET m /g	243	320	51	314	313	358

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Comme on peut noter dans le tableau 3.5, la surface BET du ZMQ-TB3B est la plus petite. Ceci n'est pas surprenant compte tenu du fait que la phase majeure du ZMQ-TB3B est constituée d'une partie amorphe avec cristobalite tandis que la phase mineure est constituée de la zéolithe et de la tridymite.

3.3.8 Analyse quantitative d'eau et d'ions tétrapropylammonium du réseau de ZMQ-TB

Il est possible de mesurer le contenu en eau et cations tétrapropylammonium dans la zéolithe par l'analyse thermique (33). Les conditions expérimentales utilisées sont décrites dans la référence mentionnée ci-haut. Les résultats sont donnés au tableau 3.6.

TABLEAU 3.6
ANALYSE D'EAU ET TPA^+

CATALYSEUR	$\frac{SiO}{(TiO_2 + B_2O_3)}$	$\frac{H\ O}{\text{maille de zéolithe}}$	$\frac{TPA}{\text{maille de zéolithe}}$
ZMQ-TBO*	45	6,7	3,52

*ZMQ-TBO est le premier échantillon de ZMQ-TB fabriqué au CRIQ

Le contenu en TPA^+ dans le ZMQ-TB reste dans les normes prévues (33).

3.3.9 Détermination du volume poreux du ZMQ-TB par adsorption du pentane à 20° C

Suivant le modèle d'empilement bout-à-bout, le n-pentane peut remplir complètement le réseau poreux du ZMQ-TB par adsorption. A partir du nombre de molécules de n-pentane adsorbées par maille du ZMQ-TB, on peut calculer la longueur du réseau poreux d'une maille (34). La longueur théorique du réseau poreux du ZSM-5 pur est 8,8 nm. On présente les résultats obtenus au tableau 3.7.

TABLEAU 3.7
LONGUEUR DE PORE DU ZMQ-TB

CATALYSEUR	n-pentane maille de zéolithe	VOLUME TYPIQUE POREUX (nm)
ZMQ-TBO	9,08	8,18

Le ZMQ-TB s'identifie à un réseau du type ZSM-5. Cependant, la longueur théorique du réseau poreux du ZSM-5 est 8,8 nm comparativement à 8,18 nm pour le ZMQ-TB. Cette différence au niveau du volume poreux pourrait être attribuée à l'encombrement causé par la présence du titane et du bore dans le réseau. Dans le réseau du ZSM-5 pur, l'aluminium est le seul métal qui est présent. Une autre possibilité qui n'est pas exclue concerne la présence de phases amorphes ou de phases mixtes.

3.3.10 Mesures RMN haute résolution, angle magique et état solide

Groupement N-propyle de TPA^+

Des mesures RMN haute résolution, angle magique et état solide avec polarisation croisée de ^{13}C ont été prises sur le (Na, TPA)-ZMQ-TBO au moyen d'un spectromètre Brucker CXP-200, dans le but d'obtenir des informations sur du groupement N-propyle du TPA^+ enclavé dans le catalyseur-précurseur. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.8.

TABLEAU 3.8
DÉPLACEMENTS CHIMIQUES ET LARGEUR DES RAIES DES ATOMES C_1, C_2 et C_3 DU GROUPEMENT N-PROPYLE ($N-C_1-C_2-C_3$)

DÉPLACEMENTS CHIMIQUES (ppm)			LARGEURS DES RAIES (Hz)		
C	C	C	C	C	C
63	16,3	11,4 10,2	60	50	120

Les valeurs des déplacements chimiques ainsi que le dédoublement de la raie C_3 indiquent que le cation TPA^+ est enclavé dans une structure zéolithique et que C_3 se trouve dans deux environnements différents. En considérant les valeurs des largeurs des raies, on peut dire que le TPA^+ est parfaitement incorporé dans le réseau du ZMQ-TB bien cristallisé et qu'il y a mobilité accrue de C_2 via un mouvement "flip-flop" C_1-C_2-C_3.

Plus les raies sont larges moins sera fermement lié le TPA^+ au réseau (35).

3.3.11 Mesures RMN haute résolution à angle magique du Si

Les résultats des mesures effectuées sur le ZMQ-TB ainsi que leurs interprétations sont donnés ci-après.

Le spectre du ZMQ-TBO présente une raie située à -103,2 ppm qui est probablement dues aux groupements silanols (Si-OH) du réseau ZMQ-TB. De plus, il présente un massif centré à -112,7 ppm avec épaulement à -115,7 ppm. La position de ces pics sont caractéristiques d'un réseau zéolithique avec des configurations Si(OB) et Si(OTi) dans diverses géométries. Dans le cas du ZSM-5, ces configurations seraient Si(OAl) dans diverses géométries (63).

3.3.12 Mesures RMNHR à angle magique du ^{11}B

La RMNHR, angle magique, état solide s'avère une technique de premier choix pour l'étude d'incorporation du bore dans un réseau de type cristallin (37). Par cette technique, il est possible d'identifier du bore occlu dans un réseau zéolithique et de le distinguer du bore impregné dans ou mélangé avec une phase zéolithique. De plus, il est possible de vérifier la présence ou l'absence du bore tétraédrique hors réseau et du bore trigonal.

La prise du spectre sur le ZMQ-TBO a été effectuée selon les conditions opératoires décrites dans la référence. Les déplacements chimiques ont été mesurés à partir de la raie d'une référence externe qu'est le BF_3/éther. Le spectre obtenu présente une seule raie dont le déplacement chimique et la largeur sont -3,6 ppm et en viron 135 Hz, respectivement. Ces valeurs sont caractéristiques du bore tétraédrique dans un réseau

cristallin. Le bore tétraédrique hors réseau et le bore trigonal sont absents. De plus, l'absence d'une raie résiduaire à -0,5 ppm démontre que le ZMQ-TBO est hautement cristallisé.

3.3.13 Spectroscopie de photoélectron à rayon-X (XPS ou ESCA)

Dans un titanosilicate cristallin préparé en présence de peroxyde d'hydrogène qui forme aisément un complexe peroxy avec le titane et dont le réseau s'identifie à celui de type ZSM-5, le titane est tétravalent et par conséquent, il ne participe pas à la création de sites acides. Un tel titanosilicate cristallin a été synthétisé (38). Il ressemble à toutes fins pratiques à la silicalite. Dans la synthèse du ZMQ-TB, l'emploi non-conventionnel d'un réducteur comme le tétrahydroborate de sodium, par exemple, donne lieu à des formes du titane ayant différents états d'oxydation. Ces formes peuvent être incorporées dans le réseau du ZMQ-TB, ce que d'ailleurs a démontré une étude faite au laboratoire d'analyse de surfaces de l'université Laval. Ci-après sont les conclusions de cette étude.

Deux formes de Ti ont été observées sans ambiguïté sur les échantillons avec des énergies de liaison Ti2p 3/2 de 458,3 eV (forme majoritaire) et 455,7 eV (forme minoritaire) pour le ZMQ-TBO et de 458,1 eV (forme majoritaire) et 455,5 eV (forme minoritaire) pour le ZMQ-TB2 (voir figures 3.3 et 3.4). Sur la base de ces résutats, il ne semble pas possible de faire un choix entre Ti^{4+} et Ti^{3+} pour la forme majoritaire; quant à la forme minoritaire, son énergie de liaison est intermédiaire entre Ti^{3+} ou Ti^{4+} et Ti^{2+} de TiO (454,7 eV).

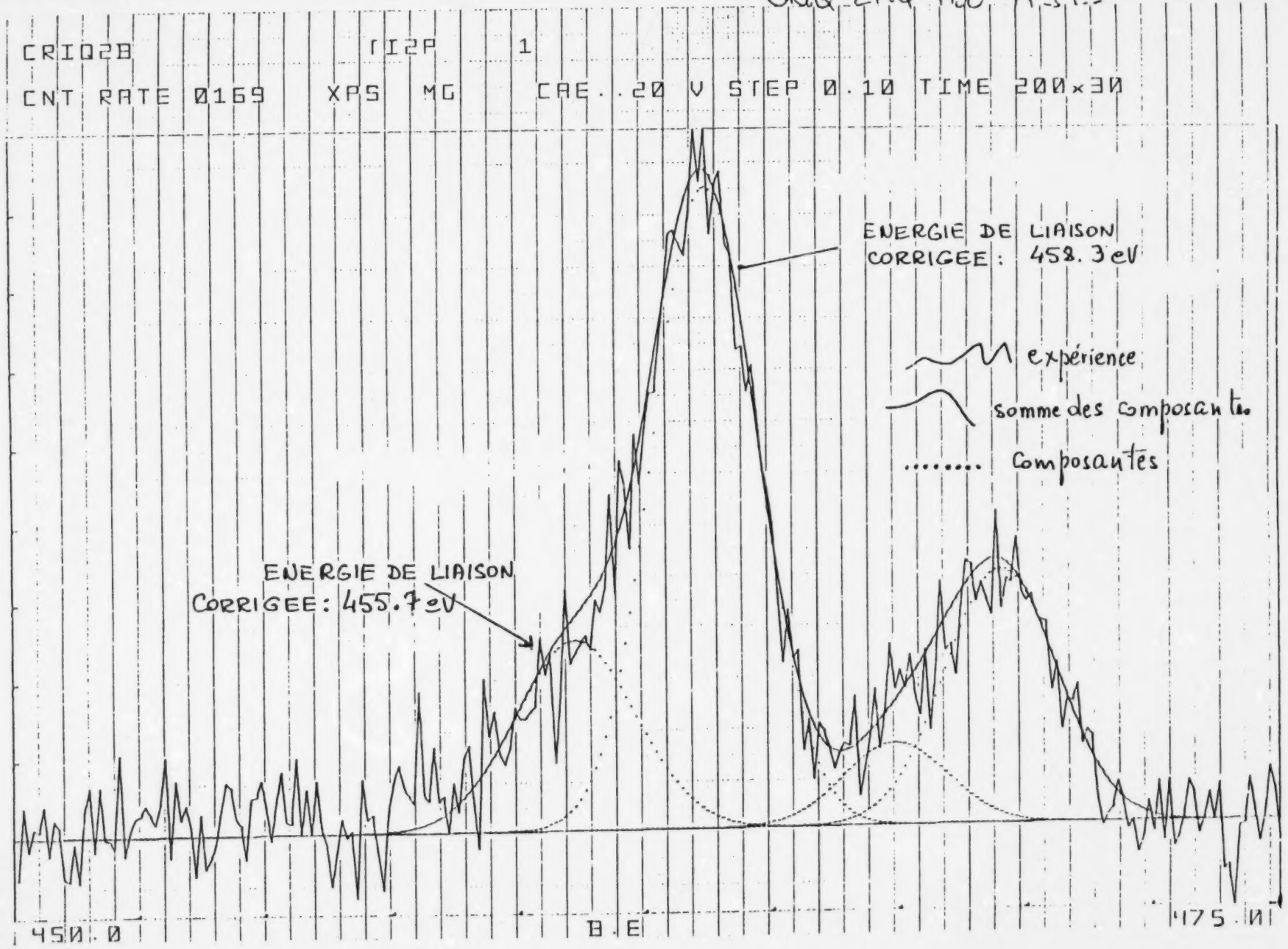


Figure 3.4: Énergie de liaison

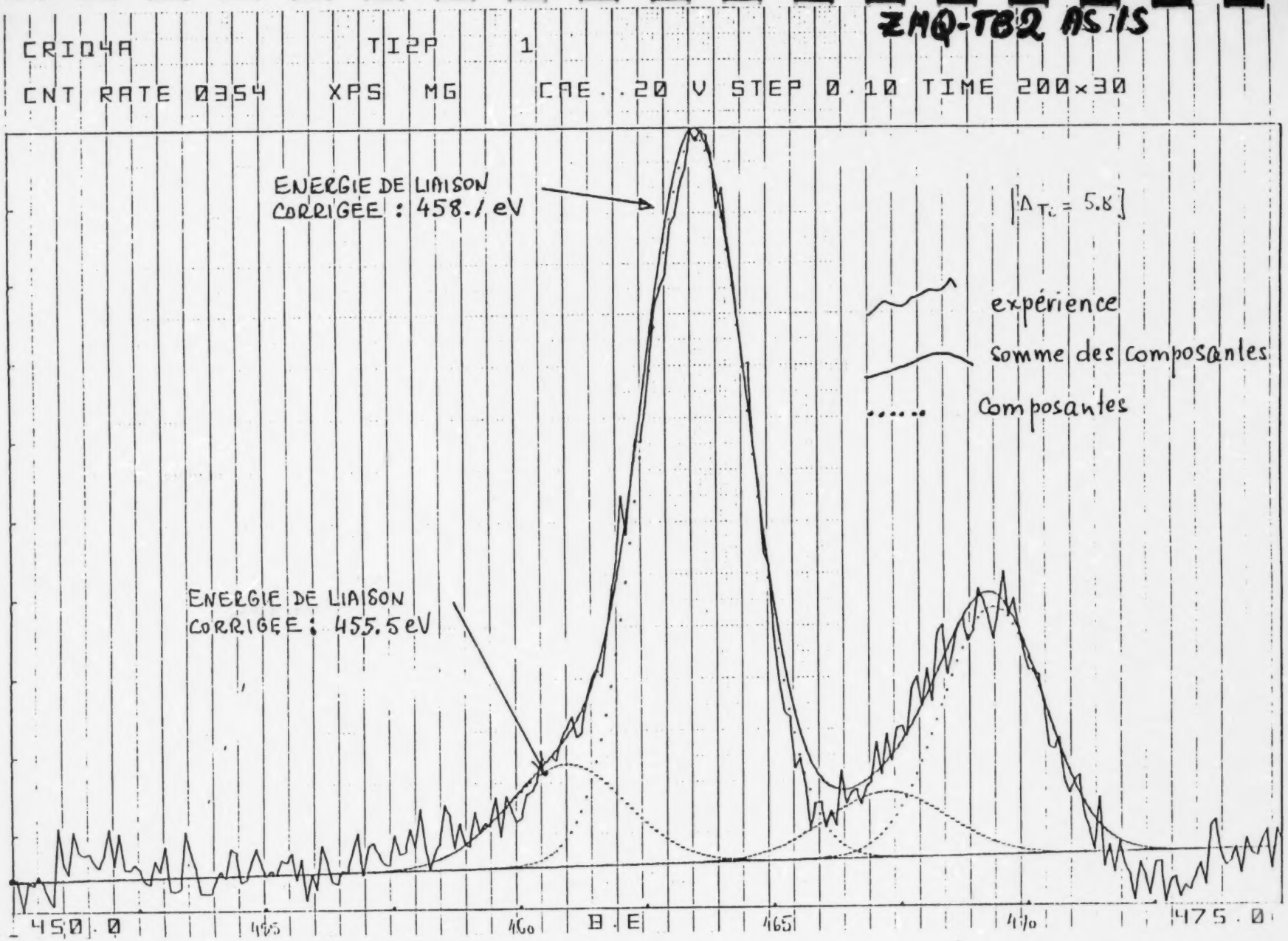


Figure 3.5: Énergie de liaison

D'autre part, selon les résultats préliminaires obtenus au laboratoire de catalyse de CANMET, outre les formes observées dans l'étude précédente, une autre forme de Ti a été observée sans ambiguïté avec une énergie de liaison Ti2p 3/2 de 460,55 eV. En tenant compte de la valeur de l'énergie de liaison Ti2p 3/2 d'un standard de $Ti_2 (SO_4)_3$ qui est 460 eV, il semble que cette forme de Ti serait le Ti^{3+}. Donc, la présence dans le ZMQ-TB de différentes formes de Ti pourrait lui conférer des propriétés catalytiques intéressantes.

3.3.14 Microscopie électronique à balayage

Certaines des préparations catalytiques ont été examinées au microscope électronique à balayage. Les photos qui ont été prises sont présentées ci-après.

On peut comparer les cristaux selon les critères suivants:

Forme: le ZSM-5 montre des cristaux ayant des angles plus marqués que les ZMQ-TB3B et 4B, ces derniers ayant une forme plus sphérique.

Dimension: le ZMQ-TB4B montre des cristaux qui sont approximativement six fois plus gros que le ZSM-5.

Le ZMQ-TB 3B montre des cristaux plus petits que le ZMQ-TB 4B, mais on note aussi que ces cristaux peuvent s'agglomérer pour former de grosses particules.

Grossissement: 10 000 X

1 micron = 10 mm

Photo 1: ZSM-5

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Grossissement: 10 000 X

1 micron = 10 mm

Photo 2: ZMQ-TB3B

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Grossissement: 6 000 X

1 micron = 6 mm

Photo 3: ZMQ-TB4B

4.0 ESSAIS PRÉLIMINAIRES DES PRÉPARATIONS CATALYTIQUES

4.1 Introduction

Les diverses préparations catalytiques du ZMQ-TB et du ZSM-5 ont fait l'objet d'essais préliminaires dans un système réactionnel dont le schéma est montré dans la figure 4.1. Les buts principaux de ces essais étaient de:

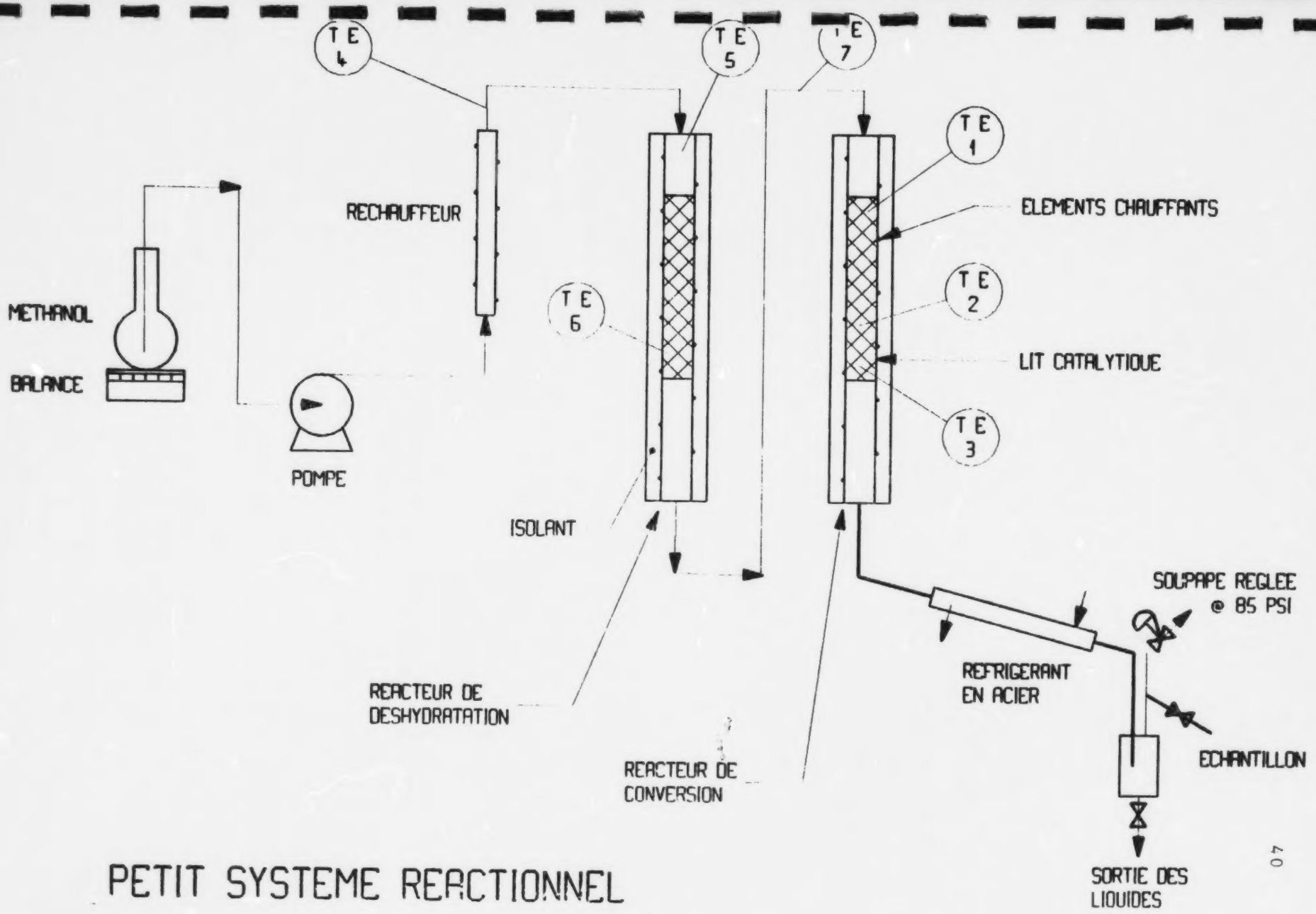
- déterminer sommairement l'activité et la sélectivité de chacune des préparations catalytiques relativement à la conversion du méthanol en essence synthétique;

- sélectionner parmi ces préparations catalytiques du ZMQ-TB celle qui a donné la meilleure performance pour une évaluation plus poussée dans une unité de développement de procédé (UDP).

4.2 Système réactionnel

Le système réactionnel comportait deux réacteurs tubulaires en acier inoxydable de 1 cm de diamètre interne montés en série et isolés thermiquement à l'aide d'un revêtement de laine minérale d'une épaisseur de 11 cm. Ces réacteurs peuvent donc être considérés comme adiabatiques. Le rapport longueur du lit catalytique/ diamètre du réacteur était entre 20 et 25, selon la quantité de catalyseur utilisée. Les réacteurs étaient chauffés jusqu'à la température désirée à l'aide de rubans chauffants dont la puissance était contrôlée par des autotransformateurs variables.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC



PETIT SYSTEME REACTIONNEL

Figure 4.1

Le méthanol pur est alimenté via un réchauffeur au réacteur de déshydratation au moyen d'une petite pompe haute pression de marque Eldex où il est transformé partiellement en un mélange de diméthyléther et d'eau au contact de l'alumine-gamma. Les produits issus de ce réacteur sont acheminés via des conduits chauffés à environ 100° C au réacteur de conversion où ils sont transformés en hydrocarbures et en eau. Les produits résultants sont refroidis à l'aide d'un réfrigérant avec chemise en acier inoxydable à grande circulation d'eau et puis détendus dans un séparateur haute pression qui est maintenue à 550 kPa et 25° C.

La pression maximale employée pour tous les essais a été 550 kPa. Le système est muni d'une soupape qui permet l'échappement des gaz si la pression dépasse 550 kPa. Un compteur de débit de gaz, voie humide, a été utilisé pour mesurer l'output des gaz non-condensables, lequels sont analysés par chromatographie en phase gazeuse. Ces gaz non-condensables n'ont pas été recyclés dans le réacteur de conversion. Il s'agit donc d'un système réactionnel "simple-passe". Les produits liquides sont recueillis à toutes les 24 heures. Le méthanol non-converti et l'acétone présents dans la phase aqueuse sont analysés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne à 20% Carbowax 1500 sur chromosorb W. La teneur en paraffines, oléfines, naphtènes et aromatiques (PONA) dans les essences brutes recueillies lors des essais est déterminée également par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire en conjonction avec un logiciel pour l'analyse PONA mis au point par Hewlett Packard.

4.3 Tests préliminaires des préparations catalytiques

L'alumine-gamma, catalyseur de contact choisi pour la déshydratation du méthanol en DME (diméthyléther), a été utilisée telle que reçue de la société BDH. La dimension de l'alumine-gamma était entre 9 et 16 mailles. Quant aux préparations catalytiques, chacune d'entre elles a été comprimée à 10 000 lb/po^2 au moyen d'une presse manuelle. Le disque obtenu a été ensuite réduit en morceaux, lesquels ont été tamisés par la suite. La fraction de particules ayant des dimensions comprises entre 300 et 850 microns (48-20 mailles) a été utilisée pour le test.

On porte les températures respectives des deux réacteurs aux valeurs désirées alors qu'on fait circuler un courant d'azote pour déplacer complètement l'air résiduaire présent dans le système réactionnel. On arrête le passage d'azote lorsqu'on commence à alimenter le système avec du méthanol.

Toutes les préparations catalytiques ont été testées selon les conditions expérimentales données ci-après:

Matière de départ:	méthanol pur
Poids de l'alumine-gamma (g)	12-15
Poids du catalyseur de conversion (g)	15-21
Température du réacteur no 1 (°C)	340
Température du réacteur no 2 (°C)	375
Vitesse spatiale pondérale (h^{-1})	ca 1
Pression totale (kPa)	550
Température du séparateur haute pression (°C)	25
Durée des essais en continu (h)	58 à 250

Il n'a pas été nécessaire de changer le catalyseur de déshydratation au début de chaque essai, compte tenu du fait qu'il peut maintenir son activité pendant de longues durées aussi longtemps que la température ne s'abaisse pas au-dessous d'environ 235° C, car au-dessous de cette température, l'alumine-gamma se désactive irréversiblement. Il nous a fallu cependant la remplacer à deux reprises à cause des coupures d'électricité.

Comme nous l'avons mentionné au chapitre 2, la conversion catalytique du méthanol en hydrocarbures est une réaction très exothermique. Dépendant de la composition des produits, la chaleur de réaction peut varier entre 1510 et 1740 kJ/kg de méthanol traité. Compte tenu du fait que dans le réacteur de conversion le système réactionnel n'a pas été muni d'un compresseur pour faire recycler les gaz non-condensables qui agissent comme échangeur de chaleur, on s'attendait à ce que les catalyseurs se cokéfient beaucoup plus vite qu'en présence d'un recyclage des gaz.

4.3.1 Cokéfaction des catalyseurs

A la fin de chaque essai, le catalyseur de conversion usé a été soumis à un examen visuel, puis broyé en poudre homogène. Un échantillon de cette poudre a été ensuite soumis à l'analyse de carbone au moyen d'un appareil Leco muni d'un détecteur à infrarouge. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau 4.1. On remarque que d'une façon générale la cokéfaction des catalyseurs de la série ZMQ-TB est moins sévère que dans le cas du ZSM-5.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 4.1

ANALYSE DU DÉPOT DE CARBONE

CATALYSEURS	POIDS DE CATALYSEURS (g)	POIDS DE MeOH CONVERTI (g)	POURCENTAGE DE C EN POIDS SUR CATALYSEURS (%)	GRAMME DE CARBONE/ 100 GRAMMES DE MeOH CONVERTI
ZSM-5	17,80	2911,9	9,50	0,0581
ZMQ-TB1	16,30	624,8	1,66	0,0433
ZMQ-TB2	21,70	3559,0	2,49	0,0152
ZMQ-TB4B	22,20	3141,3	2,97	0,0210
ZMO-TB5	18,80	1560,8	1,59	0,0192

4.3.2 Effet du sodium sur le taux de conversion

La teneur en sodium dans le ZMQ-TB dépend de l'efficacité de la procédure utilisée pour effectuer l'échange d'ions avec une solution riche en ions ammonium. En d'autres mots, elle dépend du nombre de fois que le catalyseur est soumis à l'échange d'ions, pourvu que la procédure reste la même. Plus ce nombre est élevé, moins élevée sera la teneur en sodium, donc plus élevée sera l'acidité du catalyseur. On a donc soumis certaines des préparations catalytiques à un nombre restreint d'échanges d'ions, soit deux, trois ou quatre fois dans le but d'étudier l'effet que cela puisse avoir sur le rendement d'essence. Les résultats obtenus sont présentés au Tableau 4.2.

TABLEAU 4.2

EFFET DE L'ACIDITÉ SUR LE RENDEMENT D'ESSENCE ET SA TENEUR EN DURÈNE

CATALYSEURS	RENDEMENT D'ESSENCE BRUTE PAR RAPPORT A LA CHARGE TOTALE DE MÉTHANOL (% en poids)	POURCENTAGE EN POIDS DE DURÈNE (%)
ZMQ-TB2 (X2)*	25,00	12,24
ZMQ-TB2 (X3)	30,76	3,50
ZMQ-TB2 (X4)	32,13	1,03
ZMQ-TB4B (X3)	31,13	4,63
ZMQ-TB4B (X4)	33,20	1,54
ZMQ-TB5 (X3)	28,10	4,53
ZMQ-TB5 (X4)	34,21	2,87

*Le nombre entre parenthèses représente le nombre d'échanges d'ions auquel le catalyseur est soumis avec une solution fraîche de chlorure d'ammonium au début de chaque échange.

4.3.3 Conditions de travail pour les tests préliminaires

Bien qu'il se soit avéré difficile de maintenir constantes les conditions de travail durant les essais, on a tenté de réduire les écarts quant aux conditions de travail à un minimum[1]. Les conditions de travail pour chacun des essais sont données dans le Tableau 4.3

1 En particulier, on a observé que le débit de méthanol n'était pas tout à fait constant dans le temps. Les valeurs citées de la vitesse spatiale pondérale sont des moyennes. De ce fait, et compte tenu de l'exothermicité de la réaction, il n'est donc pas surprenant qu'on ait observé des changements dans la température, en particulier, celle du réacteur no 2.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 4.3

CONDITIONS DE TRAVAIL POUR LES ESSAIS PRÉLIMINAIRES

CATALYSEUR	POIDS DU CATALYSEUR (g)	POIDS Al_2O_3 (g)	VITESSE SPATIALE PONDÉRALE (H^{-1})	TEMPÉRATURE DU RÉACTEUR NO 1 (°C)	TEMPÉRATURE DU RÉACTEUR NO 2 (°C)
ZSM-5	17,8	15	1,04	343	371
ZMQ-TB1 (X3)	16,30	15	0,66	343	371
ZMQ-TB1 + 15% bentonite	14,41	15	0,83	360	371
ZMQ-TB2 (X2)	21,45	15	0,53	332	387
ZMQ-TB2 (X3)	21,70	15	0,98	347	390
ZMQ-TB2 (X4)	19,70	15	1,35	358	407
ZMQ-TB3B(X3)	17,50	15	0,75	340	358
ZMQ-TB4B(X3)	22,20	15	1,16	327	402
ZMQ-TB4B(X4)	17,20	15	1,59	354	402
ZMQ-TB5 (X3)	18,80	15	0,73	318	394
ZMQ-TB5 (X4)	20,00	15	1,18	327	400

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

4.3.4 Résultats des essais

En général on constate d'après la littérature que la durée des essais préliminaires relativement à la conversion du méthanol en essence synthétique est d'environ cinq heures ou moins. Dans le but d'obtenir des données plus fiables, on a effectué les tests sur de relativement longues durées (jusqu'à 10 jours). Par exemple, il a fallu environ vingt-quatre (24) heures avant que le système atteigne une stabilité relative, comme la figure 4.2 le démontre pour l'essai du ZMQ-TB4B.

On a effectué onze (11) essais au total sur une durée totale de 1752 heures. Les résultats de ces essais quant aux rendements en essence brute, en eau et en gaz non-condensable sont consignés dans le Tableau 4.4.

4.3.5 Analyses des produits

Les résultats des analyses PONA ainsi que les poids spécifiques des essences brutes produites au cours des essais sont présentés au Tableau 4.5. Il est à noter que pour chacun des essais, l'analyse PONA ainsi que la détermination du poids spécifique ont été effectuées sur un mélange de toutes les productions journalières d'essence brute. Les valeurs mentionnées ne sont donc que des moyennes seulement. Quant à l'indice d'octane recherché, on a déterminé celui de l'essence brute produite sur le ZMQ-TB(1, 2 et 4). Une attention particulière a été portée à la teneur en durène dans l'essence. Ce composé est le 1,2,4,5-tétraméthylbenzène qui est la plus grosse molécule qui puisse être formée sur un catalyseur zéolithique ayant un réseau de type ZSM-5. Il a un point de fusion de 81,1° C, ce qui fait que sa

Fig. 4.2 ZMQTB-4B

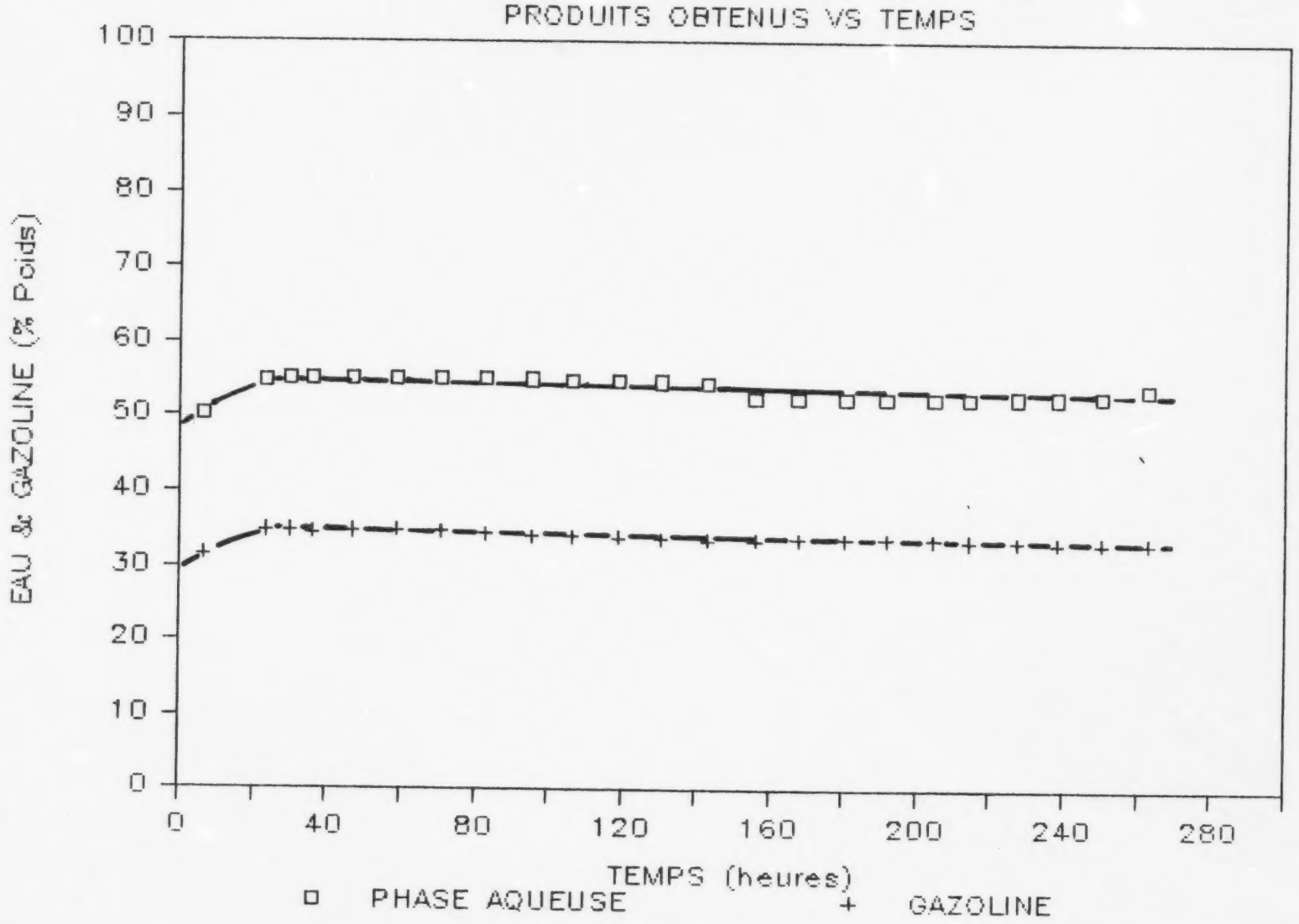


TABLEAU 4.4

SOMMAIRE DES RÉSULTATS DES ESSAIS PRÉLIMINAIRES

CATALYSEURS	DURÉE DE L'ESSAI (h)	POIDS DE MeOH TRAITÉ (g)	RENDEMENT EN ESSENCE BRUTE (g)	TAUX DE RENDEMENT EN ESSENCE BRUTE PAR RAPPORT AU MeOH (%)	TAUX DE RENDEMENT EN EAU PAR RAPPORT AU MeOH (%)	VOLUME DE GAZ (L)	VOLUME DE GAZ/g CAT/g MeOH (mL)
ZSM-5	220,4	2911,9	870,7	29,90	53,47	252,55	4,87
ZMQ-TB1 (X3)	58,0	789,0*	216,0*	27,37	40,71	n.d.	n.d.
ZMQ-TB1 + 15% bentonite	71,0	708,0	164,0	23,16	42,77	193,50	18,97
ZMQ-TB2 (X2)	144,0	1284,1	321,2	25,00	51,61	261,00	9,40
ZMQ-TB2 (X3)	219,6	3559,0	1094,6	30,76	53,96	638,66	8,26
ZMQ-TB2 (X4)	216,0	4435,4	1425,2	32,13	53,96	344,00	3,93
ZMQ-TB3B(X3)	127,0	1213,5	147,9	12,62	35,31	871,50	41,00
ZMQ-TB4B(X3)	155,4	3141,3	978,0	31,13	54,80	110,60	1,58
ZMQ-TB4B(X4)	250,3	5699,0	1892,2	33,20	53,97	284,30	2,90
ZMQ-TB5 (X3)	146,5	1560,8	437,9	28,10	53,20	16,15	0,55**
ZMQ-TB5 (X4)	144,0	2547,7	871,5	34,21	55,13	39,00	0,76**

* Quantité rapportée en mL

** Il y a eu des fuites de gaz qui n'ont été détectées qu'après les essais.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 4.5

ANALYSES PONA, TENEURS EN DURÈNE ET POIDS SPÉCIFIQUES

CATALYSEURS	PARAFFINES (%)	OLÉFINES (%)	NAPHTÈNES (%)	AROMATIQUES (%)	DURÈNE (%)	POIDS SPÉCIFIQUES	INDICE D'OCTANE RECHERCHE
ZSM-5	45,69	3,46	2,84	48,01	2,83	0,6834	92-95
ZMQ-TB1 (X3)	31,36	18,76	7,43	42,45	6,95	n.d.	92-95
ZMQ-TB2 (X2)	39,69	20,03	9,70	30,58	12,24	0,7086	92-95
ZMQ-TB2 (X3)	33,96	26,83	9,28	29,93	3,50	0,6961	101
ZMQ-TB2 (X4)	36,68	22,72	8,25	32,35	1,03	0,7052	n.d.
ZMQ-TB4B(X3)	28,60	27,74	8,77	34,89	4,63	0,6702	n.d.
ZMQ-TB4B(X4)	29,72	30,65	7,87	31,75	1,54	0,7308	92-95
ZMQ-TB5 (X3)	36,73	23,72	8,50	31,04	4,53	0,6577	n.d.
ZMQ-TB5 (X4)	28,55	29,51	9,18	32,76	2,87	0,6824	n.d.
Ultramar super	41,55	13,63	2,62	42,20	0,26	n.d.	97*

*: Valeur fournie par le laboratoire du ministère des Transport du Québec.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

présence en quantité considérable dans l'essence conduit à la formation de cristaux, lesquels peuvent interférer avec le système d'alimentation d'essence des automobiles, surtout par temps froid. Une teneur en durène dans l'essence supérieure à 5% n'est pas recommandable.

On a inclus les résultats d'analyses PONA, du durène, du super sans plomb Ultramar et de l'essence provenant du ZSM-5 dans le Tableau 4.5, pour fins de comparaison avec ceux obtenus pour les préparations catalytiques. Certaines caractéristiques de l'essence produite sur le ZMQ-TB2 sont montrées dans le Tableau 4.6.

Les résultats d'analyses de la phase aqueuse sont donnés dans le Tableau 4.7. Seuls le méthanol et l'acétone ont été détectés en quantités mesurables par chromatographie en phase gazeuse. On présente au Tableau 4.8, les résultats d'analyses de la phase gazeuse. On y note l'absence des résultats d'analyses pour les hydrocarbures C_5^+ de même que pour le CO, le H_2 et le CO_2. Ceci est dû au fait que la colonne utilisée ne permet pas la séparation de C_5 et qu'on n'a pas analysé les gaz inorganiques.

4.4 Discussions

On entend par essence brute les hydrocarbures liquides (C_5^+ et C_3 - C_4 dissout) recueillis à la pression atmosphérique directement du système réactionnel. On a observé que dans la grande majorité des cas, les préparations catalytiques testées maintenaient encore leurs activités catalytiques respectives lorsque les tests ont été terminés et que le taux de conversion globale du méthanol a été supérieur à 98% et ce en

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 4.6

PROFIL DE DISTILLATION SELON ASTM D-86 ET POINT DE TROUBLE DE L'ESSENCE PRODUITE SUR ZMQ-TB2 (NORMES CAN2-3,5 M79, TYPE 2)

VOLUME ÉVAPORÉ (%)	TEMPÉRATURE (°C)	
	ZMQ-TB2	ASTM D-86
Point initial	22	
5	32	
10	40	57 max.
20	55	
30	71	
40	88	
50	110	118 max.
60	134	
70	155	
80	177	
90	n.d.	
Point final	204	185 max.

Volume d'essence récupéré:	84%
Résidu:	1%
Perte:	15%

Point de trouble: -45,7° C

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 4.7

COMPOSITIONS MOYENNES DE LA PHASE AQUEUSE

CATALYSEURS	ACÉTONE (% POIDS)	MÉTHANOL (% POIDS)
ZSM-5	0,089	0,035
ZMQ-TB1 (X3)	0,238	0,682
ZMQ-TB2 (X4)	0,223	0,145
ZMQ-TB4B(X3)	0,237	1,512
ZMQ-TB4B(X4)	0,272	0,288
ZMQ-TB5 (X3)	0,213	10,05*
ZMQ-TB5 (X4)	0,229	1,77

*Baisse importante de température pendant une période de temps indéterminée du réacteur de conversion de 375° C à 325° C ou moins ($\leq$ 15 heures) à cause d'ennuis mécaniques.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 4.8

COMPOSITIONS MOYENNES DE LA PHASE GAZEUSE

(% MOLE)

CATALYSEUR	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	BUTÈNE-1
ZSM-5	11,97	1,86	0,26	18,47	0,33	7,40	2,17	0,087
ZMQ-TB2 (X4)	7,74	1,18	4,97	11,22	5,12	6,09	2,05	0,946
ZMQ-TB4B(X3)	8,46	1,73	10,14	11,01	6,90	5,87	1,50	1,02
ZMQ-TB4B(X4)	12,90	1,40	9,97	8,75	7,73	4,60	1,50	1,44
ZMQ-TB5 (X3)	15,76	0,76	15,01	5,66	4,88	4,26	0,85	0,63
ZMQ-TB5 (X4)	15,15	1,36	11,81	10,45	5,37	5,61	1,32	0,76

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

absence du recyclage des gaz légers dans le réacteur de conversion. Le rendement en essence brute a été le plus bas pour le ZMQ-TB3B, soit 12,62% en poids par rapport à la charge totale de méthanol. Ceci peut être attribué à la présence de la cristobalite en phase cristalline mixte avec la zéolithe. Il semble que la présence de la cristobalite favorise la production d'hydrocarbures gazeux directement ou via le craquage secondaire d'hydrocarbures. En fait, en se référant au tableau 4.4, on note que le volume de gaz produit à partir de 1 gramme de méthanol au contact de 1 gramme de catalyseur est plus grand pour le ZMQ-TB3B que pour les autres préparations catalytiques.

Comparé aux rendements en essence brute sur les divers catalyseurs ayant subi l'échange d'ions trois fois et dont les spectres de diffraction des rayons-X n'ont révélé que la présence d'une seule phase cristalline zéolithique, celui donné par le ZMQ-TB3(X3) s'est avéré le plus bas (voir Tableau 4.4). Dans le même tableau, on note qu'en présence de 15% de bentonite, le ZMQ-TB1 s'est avéré encore moins efficace que le TB1 (X3) sans bentonite. Ceci peut être dû à deux causes:

. en premier lieu, le rapport SiO_2/B_2O_3 du ZMQ-TB1 est environ 38% plus élevé que ceux des autres préparations catalytiques, de sorte que le nombre de sites acides dont il dispose est plus bas que ceux dont disposent les autres préparations catalytiques. Le rendement en essence brute est lié au nombre de sites acides dont dispose le catalyseur;

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

. en se référant aux tableaux 3.3 et 3.5, on note que le degré de cristallinité relative et la surface BET du ZMQ-TB1 sont inférieurs à ceux des autres catalyseurs, excepté pour le ZMQ-TB3B, lequel avait des phases cristallines mixtes.

Ces deux caractéristiques jouent un rôle important au niveau du rendement en essence.

Comme démontré dans le tableau 4.2, le nombre de fois que le catalyseur est soumis à l'échange d'ions avec une solution de chlorure d'ammonium fraîche influe sur le rendement en essence brute et sur la teneur en durène dans celle-ci. On observe un accroissement dans le rendement d'essence brute lorsqu'on augmente le nombre d'échange d'ions auquel est soumis le catalyseur. Ceci n'est pas surprenant étant donné que la concentration de sodium dans la zéolithe influe sur l'activité catalytique en neutralisant les sites acides, lesquels sont vitaux dans la conversion du méthanol en essence.

L'acidité du ZMQ-TB semble influencer la composition de l'essence brute au niveau de sa teneur en durène. D'après les résultats présentés au Tableau 4.2, la teneur en durène dans l'essence diminue lorsque l'acidité du catalyseur augmente. Ceci est difficile à expliquer si on tient compte du fait qu'un environnement acide fort est nécessaire pour la formation du durène par l'alkylation du noyau benzénique. D'autre part, l'acidité est également vitale au craquage catalytique. Donc, il semble que la présence du sodium tend à contrecarrer le craquage du durène tandis que l'enlèvement du sodium par l'échange d'ions tend à favoriser le craquage du durène ou à augmenter la sélectivité vis-à-vis des autres composés alkylés aux dépens du durène. Donc, pour optimiser le rendement en essence

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

et pour minimiser la formation du durène, il est important que le catalyseur soit soumis à l'échange d'ions de façon exhaustive.

Selon les résultats consignés dans le Tableau 4.4, le ZMQ-TB2(X4), le ZMQ-TB4B(X4) et le ZMQ-TB5(X4) ont donné entre 4 et 13% plus d'essence brute que le ZSM-5. Ceci est probablement dû au "cracking" plus sévère sur le ZSM-5 que sur le ZMQ-TB. On s'attend donc à ce que le volume de gaz non-condensable ainsi que la quantité de coke soient plus élevés dans le cas du ZSM-5 que dans les cas des autres catalyseurs ci-haut mentionnés. En fait, on peut noter dans le Tableau 4.4 que le volume de gaz non-condensable produit sur le ZSM-5 est plus élevé que celui produit sur les autres catalyseurs. Dans le Tableau 4.1 on peut observer que la production de coke est définitivement plus élevée sur le ZSM-5 que sur les autres préparations catalytiques. Il semble donc que les sites acides à la surface externe du ZSM-5 soient plus nombreux que sur les autres catalyseurs. L'aluminium de surface a été impliqué dans le "cracking" sur le ZSM-5. Une des méthodes utilisée pour réduire le taux de "cracking" sur le ZSM-5 est celle impliquant la désactivation de l'aluminium de surface en faisant croître sur les cristaux du ZSM-5 des coques isostructurales de silice.

Les résultats d'analyses PONA présentés au Tableau 4.5 démontrent que la composition de l'essence brute produite sur le ZMQ-TB est différente de celle produite sur le ZSM-5. Cette différence se manifeste au niveau de la teneur en composés naphténiques mais surtout au niveau de la teneur en oléfines. Les essences brutes

obtenues sur les ZMQ-TB renferment des quantités de naphtènes et d'oléfines qui pourraient atteindre jusqu'à 30% et environ 10% en poids respectivement. On note que l'essence brute produite sur le ZSM-5 ne renferme qu'environ 3,5% et 2,9% en poids d'oléfines et de naphtènes.

Le caractère hautement oléfinique des essences brutes produites sur les catalyseurs de type ZMQ-TB n'est pas désirable mais tolérable compte tenu du fait que les oléfines étant généralement réactives peuvent rendre les essences plus susceptibles à l'oxydation au contact de l'air ou à la polymérisation durant le stockage. Les oléfines sont généralement considérées comme les précurseurs de la gomme dans l'essence. La teneur maximale en gomme dans une essence sans plomb de type 2 est 7 mg/100 mL selon les normes. Il est possible de réduire l'instabilité de l'essence par l'ajout d'inhibiteurs d'oxydation ou par l'hydrogénation douce des composés oléfiniques dont la plupart seraient des iso-oléfines. Un autre moyen serait de conférer au ZMQ-TB une fonction hydrogénante de sorte que au moins une certaine fraction des composés oléfiniques puisse être hydrogénée en iso-paraffines.

Comparées à une essence conventionnelle super sans plomb, les essences produites sur les catalyseurs de type ZMQ-TB renferment en général moins de composés aromatiques et passablement plus d'oléfines et de naphtènes. Leurs indices d'octane sont comparables à ceux d'une essence sans plomb ou de l'essence produite sur le ZSM-5.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

On peut noter dans le Tableau 4.7 que seuls l'acétone et le méthanol non-converti ont été détectés et quantifiés dans la phase aqueuse. Les résultats indiquent que la conversion du méthanol est virtuellement 100% sur le ZSM-5 tandis qu'elle varie entre 98,2 et 99,8% dans les cas des catalyseurs de type ZMQ-TB.

En ce qui a trait à la composition moyenne de la phase gazeuse, les résultats donnés dans le Tableau 4.8 semblent démontrer que les catalyseurs de type ZMQ-TB donnent des gaz beaucoup plus riches en éthylène, propylène et butène que le ZSM-5. Ceci semble confirmer à nouveau que la sélectivité des catalyseurs de type ZMQ-TB vis-à-vis des oléfines est beaucoup plus grande que celle du ZSM-5. La plus grande sélectivité du ZSM-5 pour les alcanes a souvent été observé (39-40).

Un examen des résultats présentés au Tableau 4.6 montre que l'essence produite sur le ZMQ-TB2 se conforme quant à son profil de distillation aux normes canadiennes stipulées pour une essence de type 2. Cependant, il semble que la perte de 15% suivant la distillation soit trop élevée.

Dans le processus de sélection du "meilleur" catalyseur parmi les catalyseurs testés destiné à faire l'objet des tests de longue durée dans l'unité de développement du procédé, les critères qui ont été pris en considération sont les suivants en ordre d'importance décroissant:

. le taux de conversion globale du méthanol;

. le taux de conversion du méthanol en hydrocarbures liquides (essence brute) par rapport à la charge totale du méthanol; en d'autres mots, il s'agit simplement du critère de sélectivité vis-à-vis les hydrocarbures liquides;

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

. le volume de gaz légers produits à partir de 1 gramme de méthanol au contact de 1 gramme de catalyseur;

. le taux de cokéfaction du catalyseur exprimé en gramme de dépôt charbonneux formé sur le catalyseur pour chaque 100 grammes de méthanol traité. Le dépôt charbonneux se formant presque entièrement sur la surface externe du catalyseur finit par boucher les pores de celui-ci dans le temps;

. la teneur en durène dans l'essence brute.

La sélectivité vis-à-vis des aromatiques n'a pas été incluse comme un des critères de sélection en raison du fait qu'avec le vieillissement du catalyseur elle décroît passablement vite pour atteindre une valeur plus ou moins constante entre 25% et 30% par rapport au poids de l'essence brute. De plus, le temps alloué requis pour atteindre cette valeur est plus long que le temps alloué à chacun des essais.

En appliquant les critères de sélection aux résultats des essais et d'analyses, on a éliminé le ZMQ-TB1 et le ZMQ-TB3B. Quant au ZMQ-TB5, on a dû l'éliminer de la sélection par précaution pour les raisons suivantes:

. durant une période de temps n'excédant pas 12 heures, il y avait une baisse importante de 50° C dans la température du lit catalytique pour des raisons que l'on ignore encore;

. des fuites au niveau des raccords Swagelok ont été détectées en aval du réacteur de conversion lors de deux essais du ZMQ-TB5.

Les résultats obtenus pour le ZMQ-TB2(X4) et le ZMQ-TB4B(X4) ont été presque identiques de sorte qu'il a été difficile de faire le choix entre ces deux préparations catalytiques. Quoi qu'il en soit, les facteurs qui ont marginalement favorisé la sélection du ZMQ-TB4B(X4) étaient:

. la sélectivité du ZMQ-TB4B vis-à-vis de l'essence brute a été légèrement plus grande que celle du ZMQ-TB2;

. le volume du gaz produit à partir de 1 gramme de méthanol au contact de 1 gramme de ZMQ-TB4B a été de 25% inférieur à celui produit sur le ZMQ-TB2.

Dans le chapitre suivant, on parlera de l'unité de développement de procédé (UDP) qui a été conçue dans les laboratoires du CRIQ pour la réalisation des essais de longue durée.

5.0 DESCRIPTION DE L'UNITÉ DE DÉVELOPPEMENT DE PROCÉDÉ(UDP)

L'unité de développement utilisée dans le cadre de ce projet fut payée par le CRIQ. Elle a été conçue pour permettre d'effectuer les essais de performance des catalyseurs en continu. L'UDP est suffisamment résistante pour supporter des conditions de travail très sévères et aussi suffisamment automatisée pour maintenir cès conditions pendant toute la durée de l'essai de performance du catalyseur sélectionné.

L'UDP comporte les quatre éléments suivants:

. l'unité de production;
. l'unité de contrôle;
. l'unité d'enregistrement et traitement de données;
. l'unité d'analyses.

5.1 L'unité de production

Un assemblage ordonné de tuyauterie, de robinetterie et de réservoirs constitue l'essentiel de l'unité de production. Les pièces majeures de l'unité de production, tel qu'indiqué à la figure 5.1, sont les suivantes:

. un réservoir d'entreposage de 20 litres contenant la matière de départ, laquelle a toujours été du méthanol pur pendant toute la durée des essais;

. une pompe à débit variable, d'une capacité maximale de 16 cc/min et conçue pour introduire le méthanol dans un système pressurisé jusqu'à 2100 kPa;

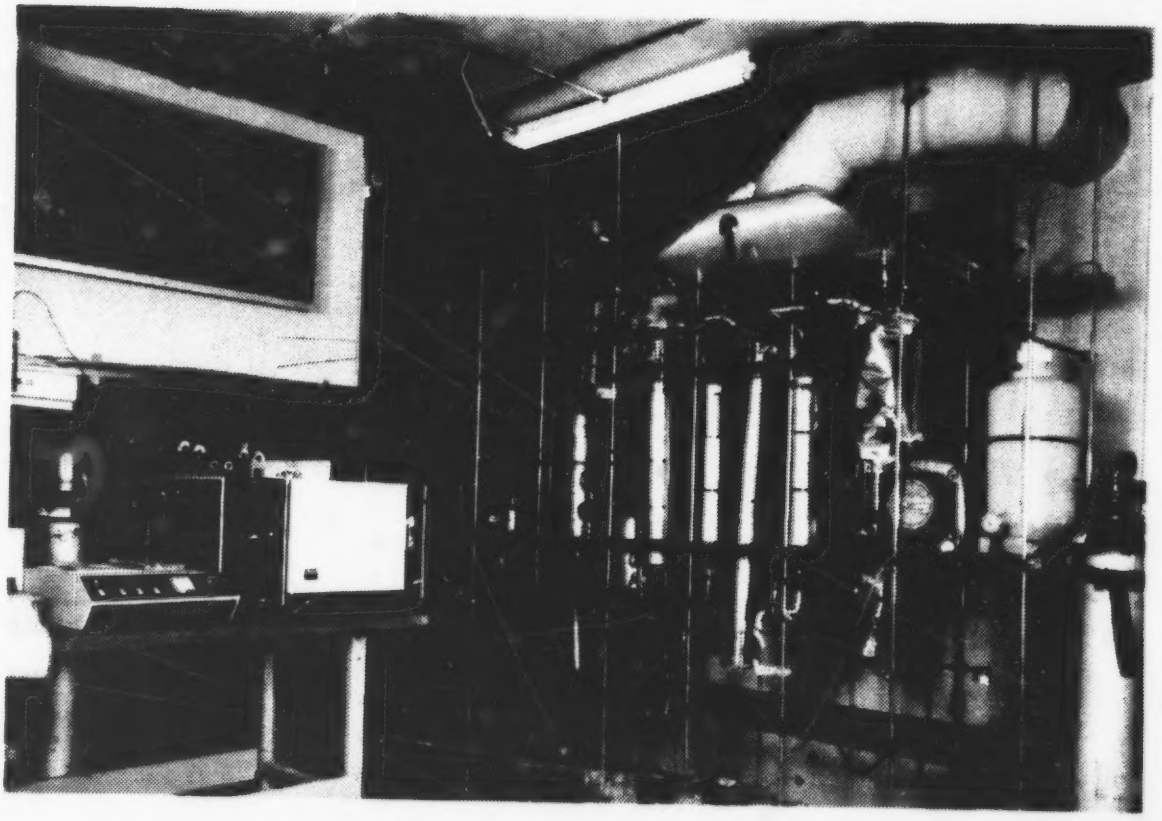


Photo 5.1: Unité de développement de procédé (UDP)

. un vaporisateur, lequel est fabriqué à partir d'un tuyau d'acier inoxydable de 2,5 cm de diamètre interne, recouvert de ciment réfractaire et enroulé de trois éléments électriques de 1000 watts;

. un réacteur de déshydradation fabriqué à partir d'un tuyau d'acier inoxydable d'un diamètre interne de 1,6 cm et d'une longueur de 90 cm, contenant une charge de 40 g de γAl_2O_3 localisé au centre du réacteur. Les parties supérieure et inférieure du réacteur sont remplies de morceaux de quartz;

. un réacteur de conversion fabriqué lui aussi à partir d'un tuyau d'acier inoxydable d'un diamètre interne de 3,2 cm, d'une longueur de 90 cm et contenant 170 g de catalyseur de conversion. La partie supérieure du réacteur laquelle sert de préchauffage est remplie de morceaux de quartz, ainsi que la partie inférieure du réacteur;

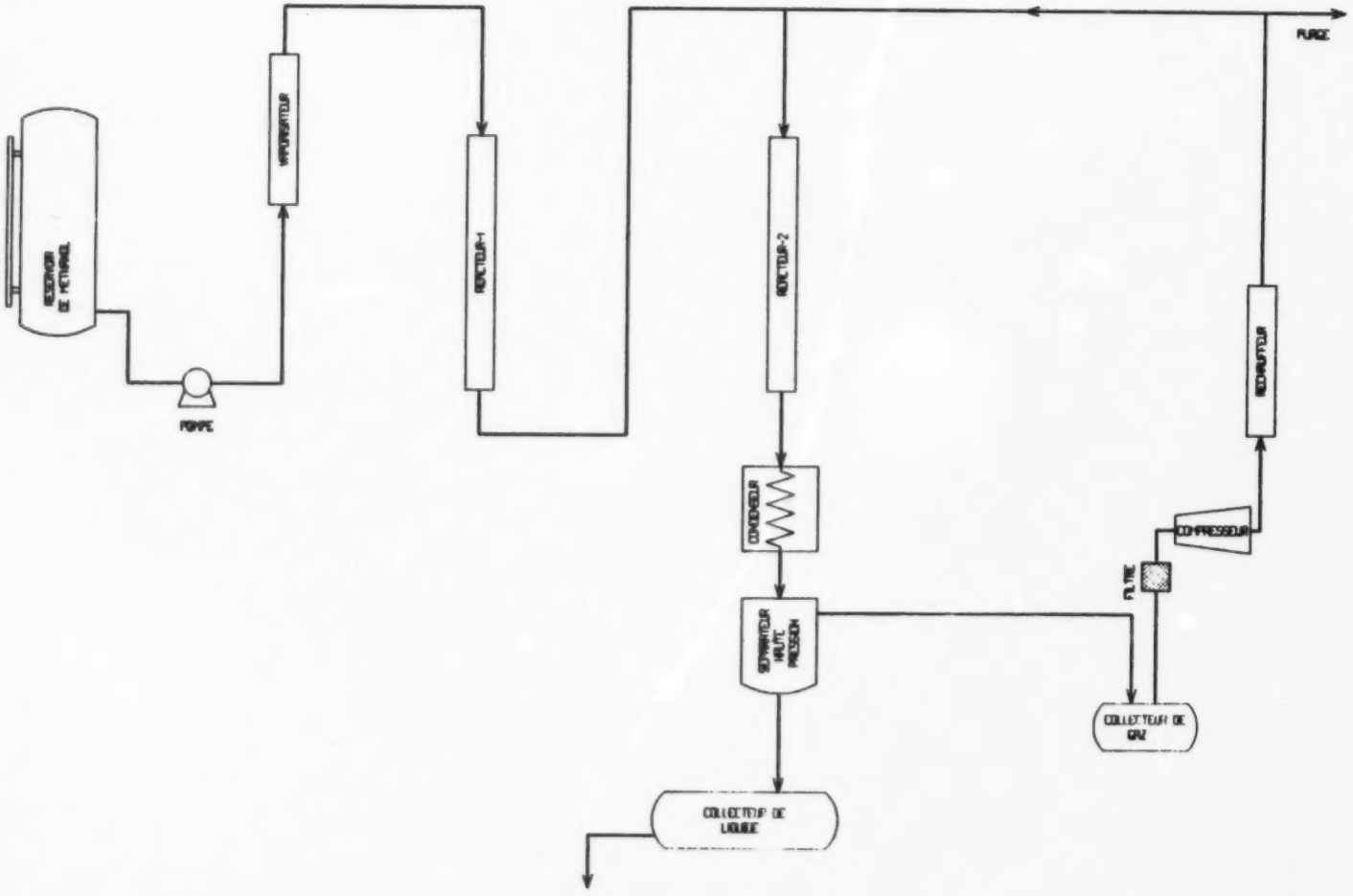
. un condenseur formé d'un serpentin et d'une calandre; l'eau de refroidissement circule entre le serpentin et la calandre. L'essence et l'eau de la réaction sont liquéfiées à l'intérieur du serpentin;

. un séparateur haute pression d'une capacité de 12 litres; ce réservoir recueille les liquides produits ainsi que les gaz; son grand volume permet un temps de résidence suffisamment long pour enlever les fractions légères solubilisées dans l'essence liquide;

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

FIG 5.1

DIAGRAMME DU PROCEDE
UNITE DE PRODUCTION



. un collecteur de gaz; ce réservoir permet d'emmagasiner les gaz nécessaires pour alimenter d'une façon continue le compresseur;

. un compresseur à diagramme lequel permet de recirculer les gaz au réacteur no 2. La recirculation des gaz s'effectue entre une pression maximale de 200 kPa à l'aspiration du compresseur et une pression maximale de 3500 kPa à la sortie du compresseur. Le débit maximal est de 60 L/min.

5.2 L'unité de contrôle

L'essai des catalyseurs exige des paramètres de fonctionnement très précis et aussi stables que possible. Les paramètres sur lesquels nous avons exercé un contrôle constant sont les suivants:

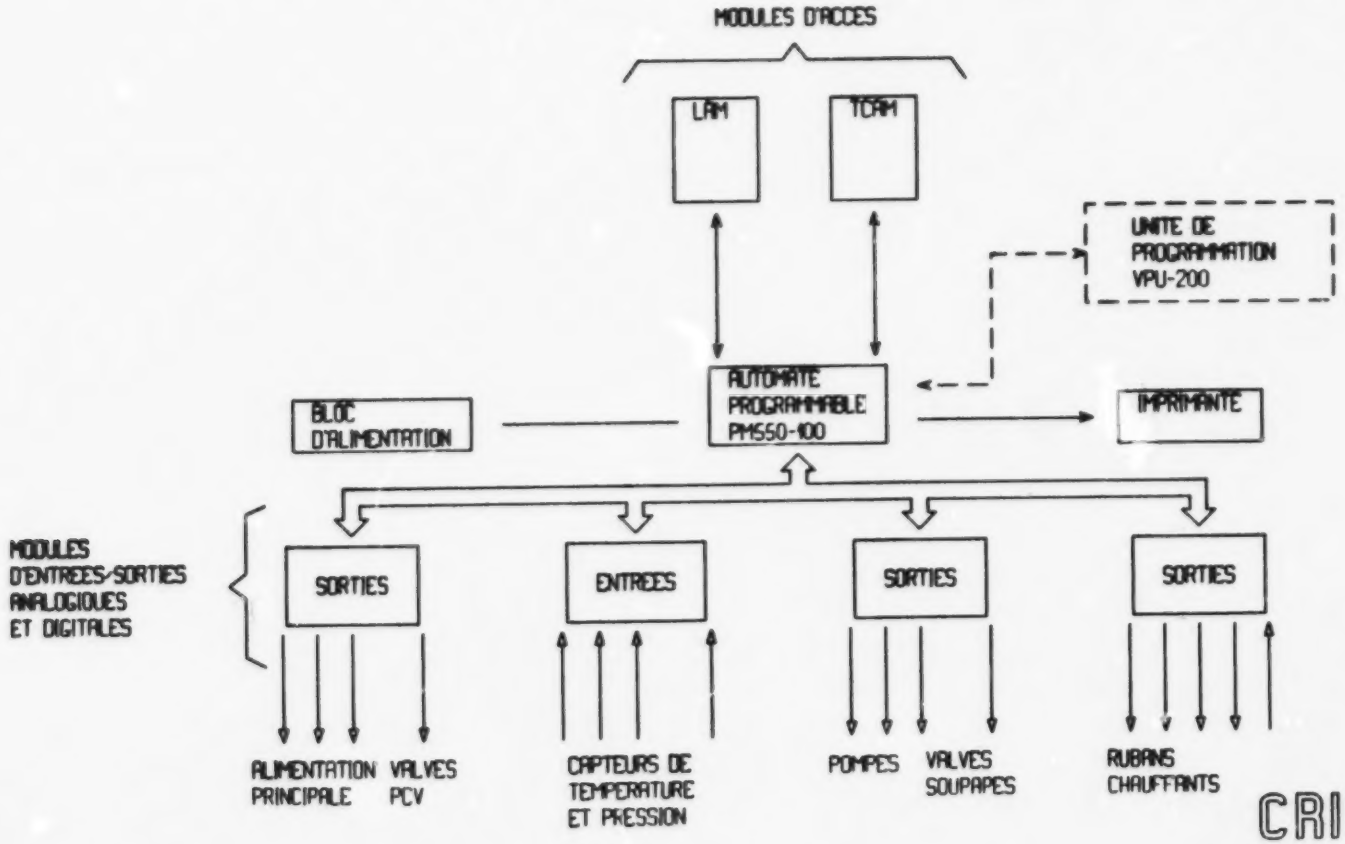
. débit (méthanol et gaz recyclé);
. températures (tuyauteries, réacteurs, vaporisateurs);
. pression (unité de production, aspiration et sortie du compresseur);

Pour surveiller et contrôler ces paramètres, nous avons utilisé un automate programmable (schématisé à la figure 5.2). L'automate surveille ces paramètres afin que les valeurs n'excèdent pas les limites pré-établies; il sert aussi à coordonner la remise en service des principaux éléments de l'UDP après un arrêt causé par une panne électrique. Deux modules d'accès permettent à l'opérateur de lire la valeur des paramètres désirés et d'apporter des correctifs aux consignes établies.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

FIG 5.2

SCHEMA-BLOC DU SYSTEME DE CONTROLE (AUTOMATE)



L'automate est de marque Texas Instrument modèle PM 550100; il se programme à l'aide d'un terminal portatif Texas Instrument modèle VPU-200 et peut emmagasiner jusqu'à 2000 instructions et huit boucles de contrôle analogiques PID (proportionnel, intégral et différentiel) préprogrammées. Il est aussi possible d'ajouter d'autres boucles de contrôle à l'aide des diverses fonctions offertes par l'automate.

Des modules d'entrées et de sorties permettent à l'automate de mémoriser et d'afficher la valeur des capteurs de température et de pression de l'UDP et de contrôler la mise en marche ainsi que l'arrêt des éléments actifs.

L'automate comporte deux ports de communication RS 232C. Un de ceux-ci est utilisé pour établir le lien avec une imprimante où sont expédiées à toutes les cinq minutes les valeurs des divers paramètres mesurés dans l'UDP.

L'autre port peut être utilisé par l'unité de programmation (VPC-200) lorsque des modifications du programme sont requises ou par tout autre appareil acceptant le protocole RS 232C; dans notre cas, il s'agit d'un système d'acquisition de données HP-85.

L'automate permet aussi de mettre en service les composantes du PDU à la suite d'une interruption électrique volontaire ou accidentelle. Lorsque l'alimentation électrique est restaurée, la température de la zone centrale des réacteurs est vérifiée par l'automate. Si les deux températures excèdent 350° C, l'alimentation électrique principale est rétablie et la pompe de méthanol est remise en service. Par contre, si la température des réacteurs 1 et 2 se situe entre 300 et 350° C, seule l'alimentation électrique est rétablie permettant le chauffage des réacteurs, la pompe de méthanol demeure inactive jusqu'à ce que les températures atteignent 350° C. Dans le cas où la température des réacteurs viendrait à descendre sous 300° C, le PDU ne répartirait pas et demanderait l'intervention de l'opérateur. Dans tous les cas, une alarme visuelle et sonore se déclenche.

1) Contrôle de débits

a) Méthanol:

Le débit de méthanol fournit par la pompe s'ajuste de deux façons:

. par réglage du piston sur la pompe;

. par réglage de la fréquence du mouvement du piston.

Une courbe de calibration permet d'effectuer les ajustements requis compte tenu du débit désiré.

De plus, le poids du méthanol contenu dans le réservoir est enregistré fréquemment pour vérification.

b) Le gaz de recyclage:

Tel que représenté à la figure 5.3, le compresseur aspire les gaz du collecteur de gaz et les recircule au réacteur no 2. Le débit de recyclage désiré au réacteur est contrôlé par une vanne à pointeau calibrée localisée à l'entrée du réacteur. L'excédent de gaz est purgé au travers d'une soupape préréglée. La réserve de gaz dans le collecteur est maintenue constante par le fonctionnement d'une boucle de recirculation après le compresseur et contrôlée par une vanne automatique de contrôle (PCV-2).

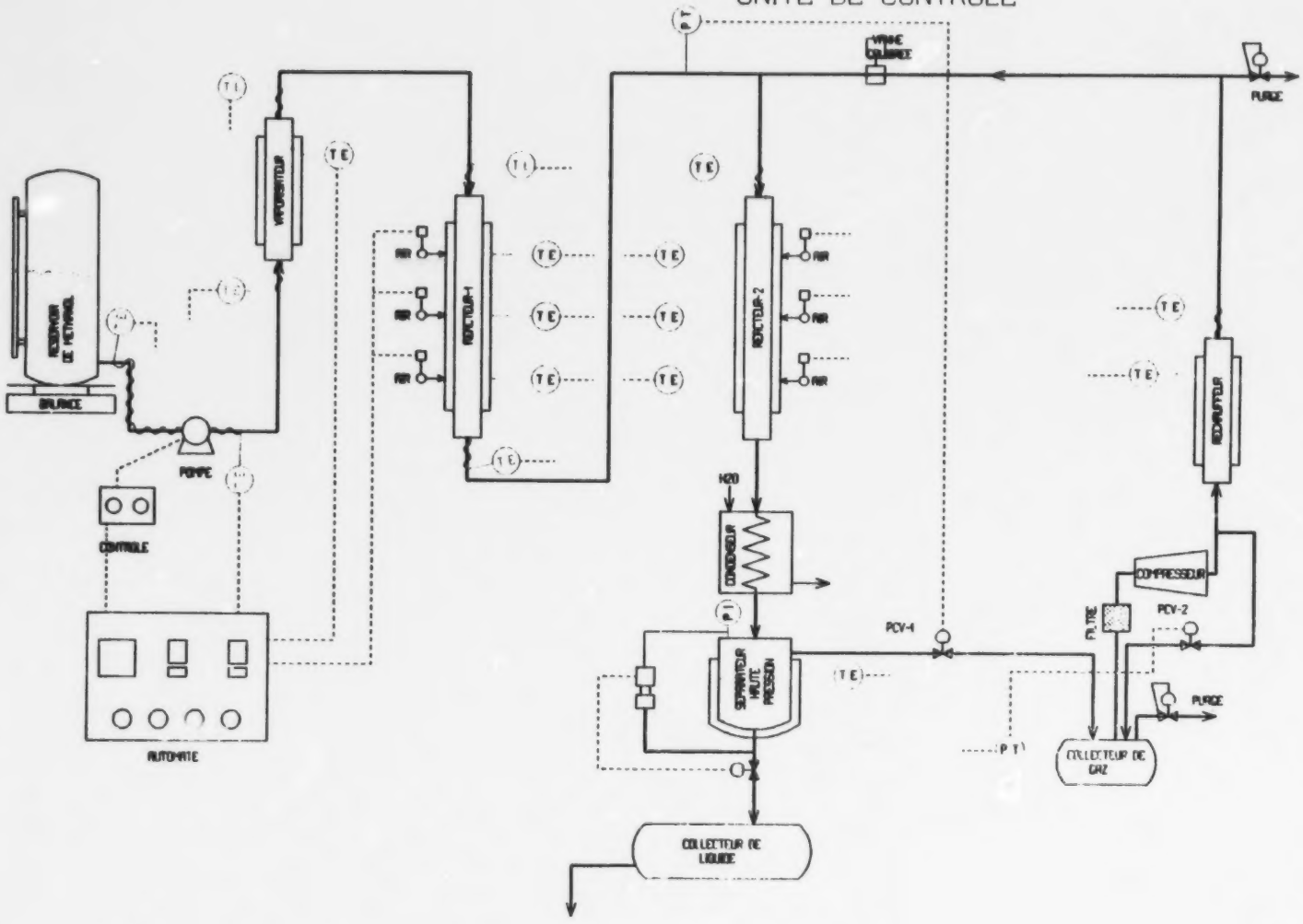
2) Les températures

a) Tuyauteries:

Toutes les tuyauteries du procédé dans lesquelles circule du gaz sont isolées et chauffées par des rubans chauffants. L'automate contrôle ces rubans et la valeur du taux de chauffage est mémorisée sous forme de pourcentage de la puissance calorifique maximale de chacun des rubans

FIG 5.3

DIAGRAMME DU PROCEDE
UNITE DE CONTROLE



CRIO

concernés; ce pourcentage est ensuite converti en une fraction d'une période de 6 secondes pendant laquelle le ruban sera alimenté en électricité de façon cyclique.

b) Réacteurs:

Chacun des réacteurs est divisé en trois zones pouvant être chauffées ou refroidies selon les besoins. Chaque zone possède un contrôle de type PID (proportionnel, intégral et différentiel) ainsi qu'un élément chauffant et une entrée d'air comprimé qui sont mis en service de façon cyclique pour une fraction d'une période de 6 secondes proportionnelle au taux de chauffage ou de refroidissement requis.

3) Les pressions

L'unité de développement de procédé a été conçue pour fonctionner sous des pressions pouvant atteindre 3500 kPa. Les essais ont été effectués entre 350 kPa et 2100 kPa.

La pression est maintenue dans l'unité par l'addition à débit constant du méthanol vaporisé et par le fonctionnement d'une vanne de contrôle (PCV-1) relié à un transmetteur de pression localisé à l'entrée du réacteur no 2. Le gaz vidangé par la vanne (PCV-1) est collecté et aspiré par le compreseur pour être par la suite pressurisé et recyclé au réacteur no 2.

Une deuxième vanne de contrôle (PCV-2) maintient la réserve de gaz à une pression constante. La purge de gaz est contrôlée par deux soupapes préréglées; la pression est localisée sur le collecteur de gaz et la seconde à la sortie du compresseur.

5.3 L'unité d'enregistrement et traitement de données

Un système d'acquisition et d'enregistrement automatique de données fut branché sur l'automate de façon à conserver sur ruban magnétique toutes les données pertinentes au fonctionnement du système. On peut ainsi connaître en tout temps tous les paramètres de fonctionnement de l'UDP.

Le système d'acquisition de données est composé d'un "Data Logger" Hewlett-Packard no 3497-A commandé par un micro-ordinateur HP-85F incluant écran d'affichage, imprimante et dérouleur de bande.

Le logiciel utilisé permet d'enregistrer sur ruban magnétique toutes les valeurs mesurées à des intervalles de temps fixes; ces intervalles sont déterminés par l'opérateur. De plus, les valeurs des différents points de consigne des contrôleurs sont aussi enregistrées sur le ruban.

Le logiciel démarre automatiquement le système d'acquisition de données après toute interruption due à une panne électrique.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Les données mesurées et enregistrées par le système à chaque intervalle de temps ont consisté en:

. neuf températures (aux endroits stratégiques à l'UDP);
. trois pressions;
. deux ouvertures de vannes;
. les données de date et d'heure.

Ainsi, à la fin des essais, nous avons pu analyser à volonté tous les paramètres du système en fonction du temps ou les uns en fonction des autres.

5.4 L'unité d'analyses

Cette partie périphérique de l'UDP est très importante, car elle permet d'obtenir les informations indispendables à l'évaluation des peformances des catalyseurs. Nous avons utilisé dans notre montage trois chromatographes en phase gazeuse dont deux étaient raccordés directement à l'unité de production. Tel que présenté à la figure 5.4, les chromatographes servaient aux analyses suivantes:

Chromatographe no 1:

Ce chromatographe de marque Varian modèle 3700 est équipé de deux colonnes:

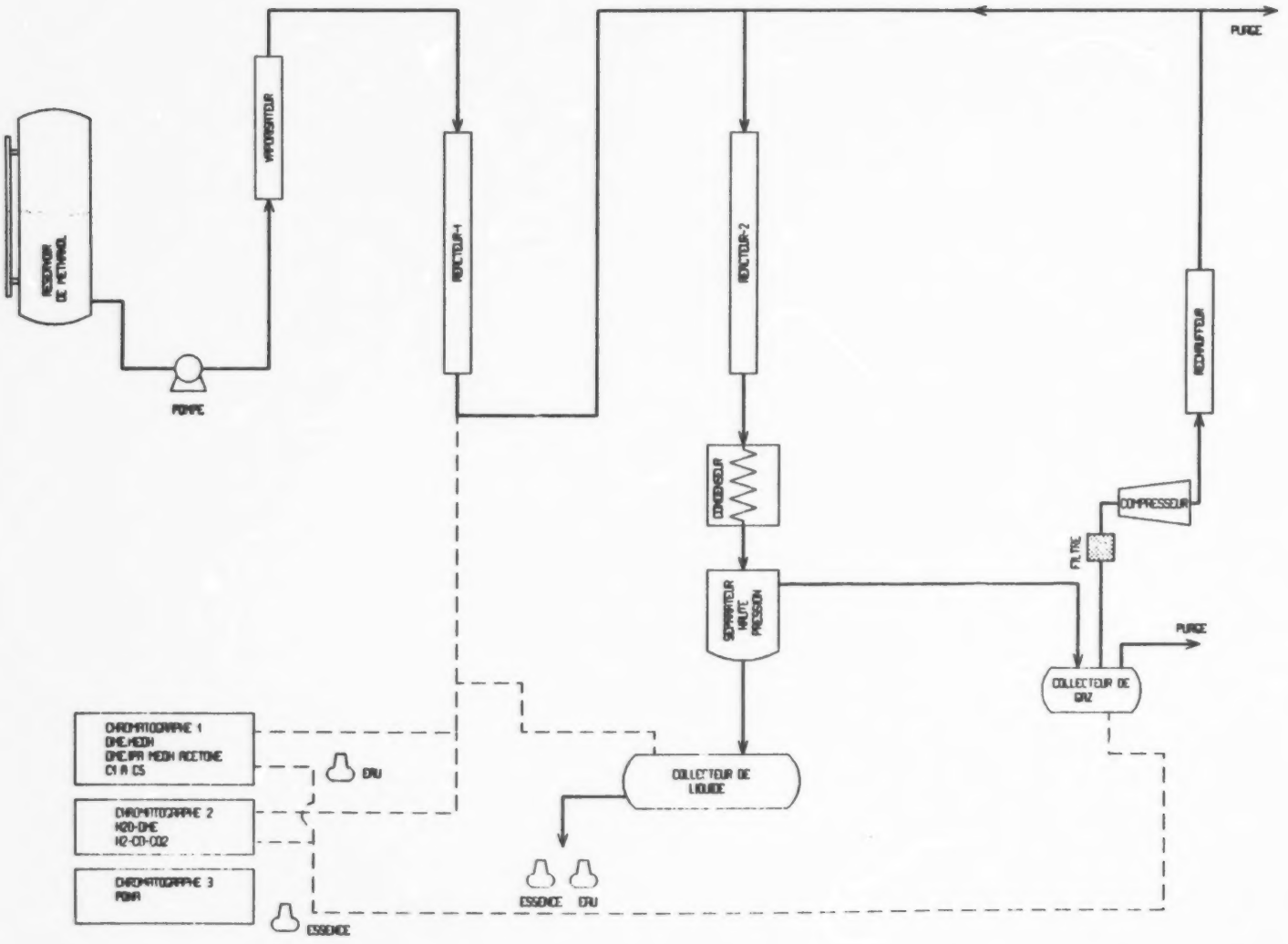
. colonne A: 30% Carbowax 1500 sur Chromosurb W. Pour analyses du DME et MEOH ainsi que la phase gazeuse (DME, IPA, acétone et méthanol);

. colonne B: alumine (Alumina F-1). Pour analyses des gaz C_1 à C_5.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

FIG 5.4

DIAGRAMME DU PROCEDE
UNITE D'ANALYSE



CRIQ

Chromatographe no 2:

Ce chromatographe est aussi un Varian modèle 3700 équipé de deux colonnes:

. colonne A: Poropak-Q. Pour analyses de H_2O et DME (sortie R-1);

. colonne B: Molécular Sieve-5A. Pour analyses de H_2, CO et CO_2.

Chromatographe no 3:

Ce chromatographe est de marque Hewlett Packard modèle 5880 équipé de colonnes capillaires de 50 mètres (FUSCO SILICA).

Il sert à analyser l'essence produite par méthode PONA.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

5.5 Mise en service et fonctionnement de l'UDP

Chargement des catalyseurs

L'unité de développement de procédé a été conçue pour être facilement démontable. Les réacteurs se débranchent facilement de l'unité de production tant au point de vue tuyauterie et électricité que contrôle. Le chargement des catalyseurs s'effectue par le sommet des réacteurs et chaque remplissage tient compte d'espaces prédéterminés par les catalyseurs dans les réacteurs.

La figure 5.5 illustre le chargement du réacteur no 2:

- les 27 cm de la partie inférieure sont remplis de morceaux de quartz et constituent la zone tampon pour diminuer l'effritement du catalyseur par la vapeur d'eau;

- le catalyseur de conversion occupe les 29 cm de la partie centrale; cette zone active est délimitée aux extrémités par des thermocouples;

- les 28 cm de la partie supérieure sont aussi remplis de morceaux de quartz et constituent une zone de préchauffage.

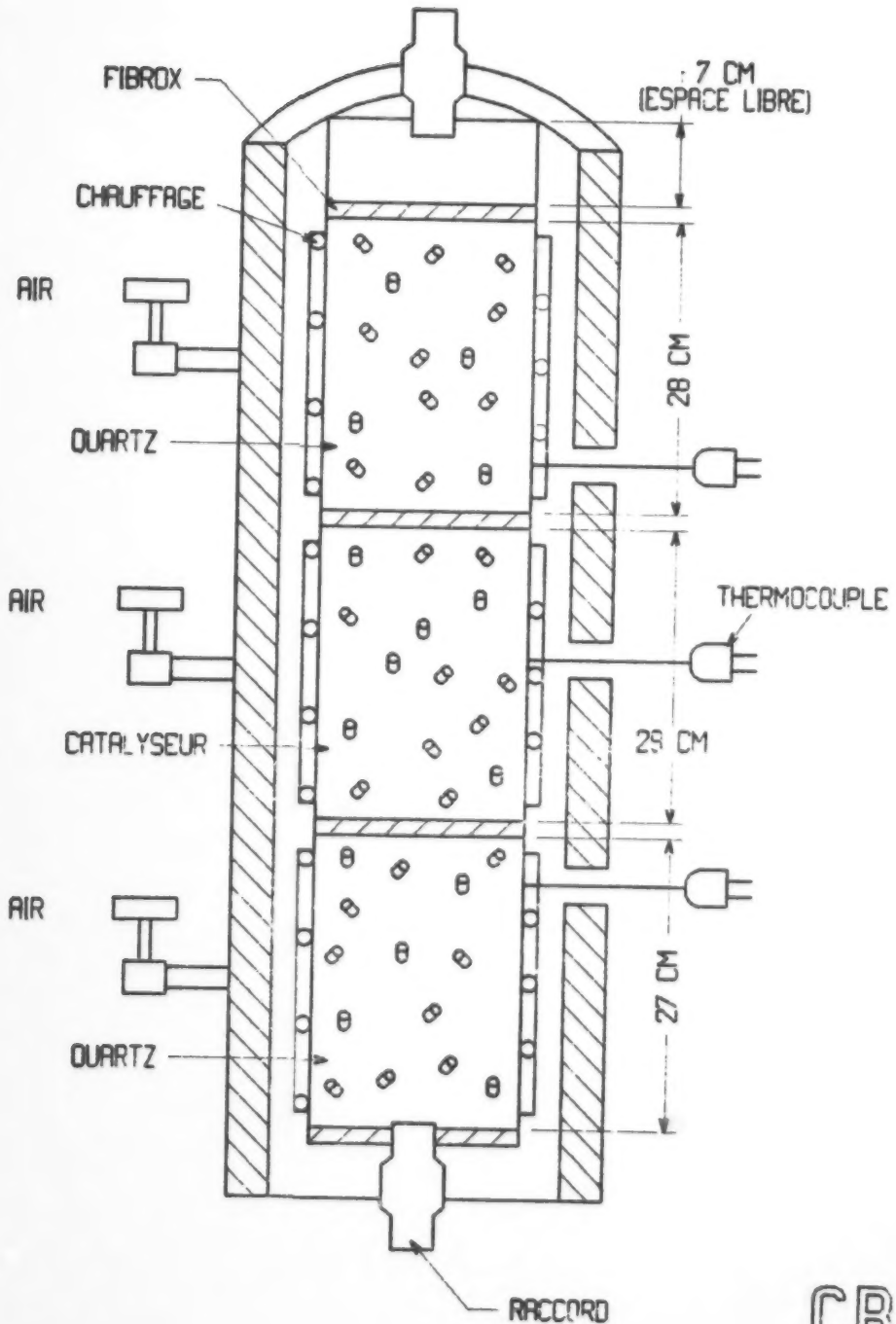
Étanchéité

Lorsque les deux réacteurs sont en place et que les vérifications électriques ont été effectuées, nous pouvons amorcer une des premières étapes de la mise

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

FIG 5.5

REACTEUR DE CONVERSION



en service, soit la vérification de l'étanchéité du système. Toute l'unité de production est pressurisée à 2100 kPa avec de l'azote. Toute perte de pression déclenche aussitôt le processus de localisation des fuites et de leurs étanchements.

5.6 Stabilisation thermique du système

La stabilisation du système s'effectue en présence d'un faible débit d'azote. Les températures sont graduellement augmentées pour atteindre:

. température du réacteur no 1: 360° C;
. température du réacteur no 2: 375° C.

Après 24 heures de stabilisation et après vérification de tous les appareils d'analyses, le système réactionnel est mis en marche.

5.7 Démarrage de l'unité

Le faible débit d'azote est en fonction lors du démarrage de la pompe de méthanol. Tout le système est maintenu à pression constante. Le démarrage s'effectue selon les conditions présentées au tableau 5.1.

Après chaque augmentation du débit de méthanol, les températures dans la tuyauterie de l'unité de production sont ajustées en conséquence. L'automate programmable prend charge des températures des réacteurs et aussi du contrôle des pressions par le fonctionnement des vannes de contrôle.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 5.1
CONDITIONS DE DÉMARRAGE

DURÉE (h)	MÉTHANOL (mL/min)	POURCENTAGE DE LA CHARGE	DÉBIT D'AZOTE (mL/min)	PRESSION (kPa)	TAUX DE RECYCLAGE DES GAZ (mL/min)
Démarrage	1,3	40,0	500	1500	150
3	2,5	62,5	350	1500	300
6	3,0	75,0	200	1500	500
9	4,0	100,0	0	1500	1000

5.8 Fonctionnement normal

Le premier 24 heures de fonctionnement (après la stabilisation thermique) est appelé le jour 0; cette période sert à conditionner les catalyseurs et aussi permet d'atteindre un état d'équilibre réactionnel relatif dans toute l'unité de production.

Des vérifications fréquentes sont effectuées au niveau de:

- débit de méthanol: le taux de pompage est fixé à 4 mL/min, soit environ 4550 grammes par 24 heures. Le débit est vérifié périodiquement par l'enregistrement du poids inscrit sur la balance localisée sous le réservoir de méthanol;

- chauffage des conduites: toutes les températures sont enregistrées et vérifiées;

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

. pression: les enregistrements de pressions sont vérifiés et comparés aux lectures que nous obtenons sur les manomètres (voir figure 5.6).

5.9 Recirculation des gaz et purge

Le débit de recirculation des gaz est préréglé par l'ouverture d'une vanne à pointeau localisé près du réacteur no 2. La boucle de contrôle du compresseur nécessite l'intervention des vannes automatiques PCV-1 et PCV-2 ainsi que le bon fonctionnement des soupapes de purge 1 et 2 (voir figure 5.6). La purge des gaz s'effectue au travers de compteurs de gaz avant leur évacuation à l'atmosphère.

5.10 Analyses des gaz de recirculation

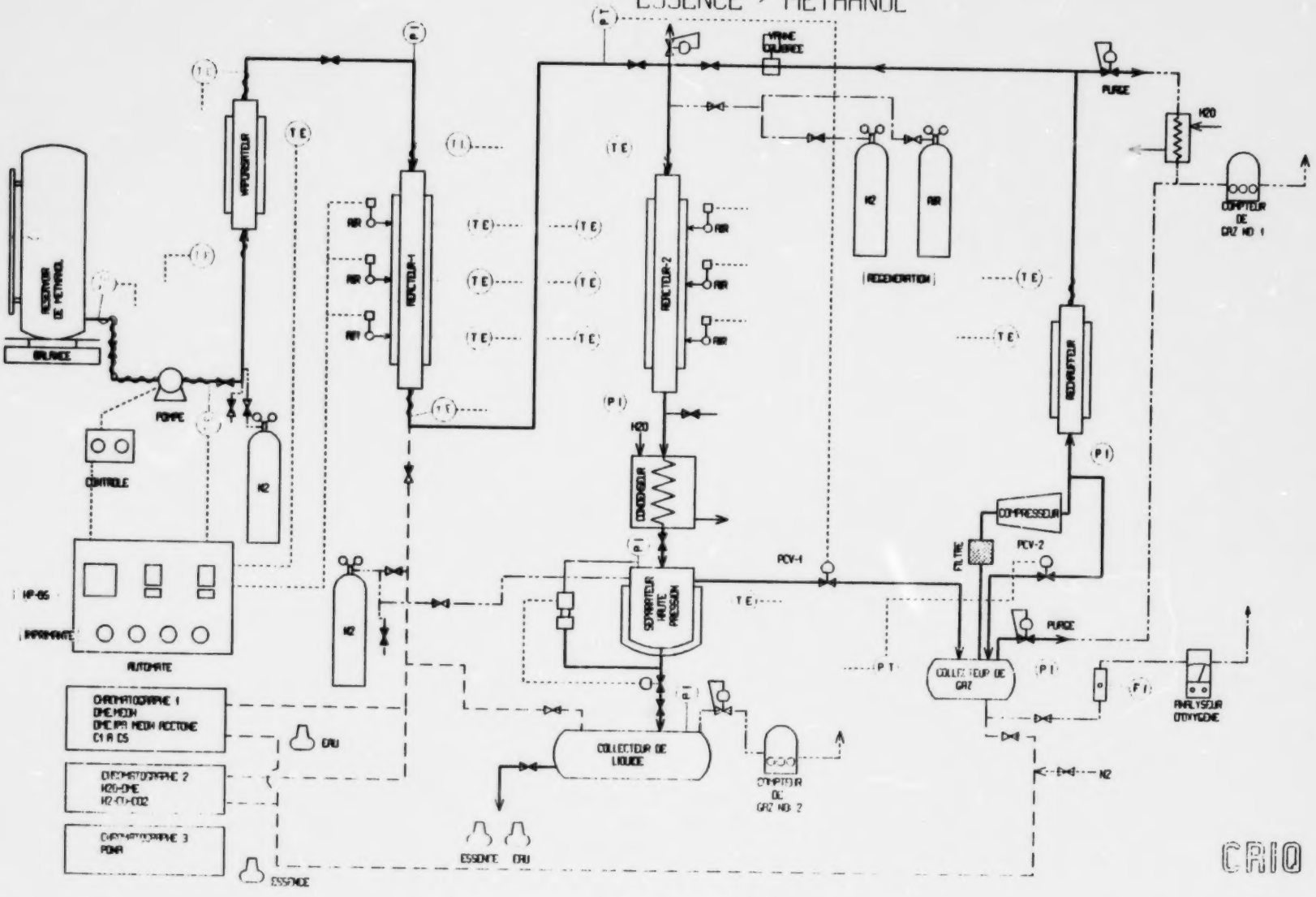
L'analyse des gaz de recirculation est effectuée deux fois par 24 heures. L'échantillon de gaz provient du collecteur de gaz situé avant le compresseur. L'analyse détermine dans le gaz la teneur en:

. méthane
. éthane
. éthylène
. propane
. propylène
. iso-butane
. n-butane
. trans-butène
. 1-3 butane
. iso-butylène
. iso-pentane
. n-pentane
. H_2
. N_2
. CO
. CO_2

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

FIG 5.6

DIAGRAMME DU PROCEDE ESSENCE / METHANOL



5.11 Analyse des gaz à la sortie du réacteur no 1

La teneur en diméthyléther, eau et méthanol est déterminée à toutes les 24 heures de fonctionnement.

5.12 Analyse des gaz et des liquides provenant du collecteur d'essence

La vidange des liquides contenus dans le séparateur haute pression est effectuée à toutes les 24 heures. La détente obtenue lors du passage de la pression de fonctionnement de l'UDP, soit environ 1500 kPa à 50 kPa dans le collecteur des liquides, produit un volume de gaz lequel est analysé et mesuré. L'analyse permet de déterminer les mêmes composés que lors de l'analyse de gaz de recirculation.

La vidange du collecteur des liquides permet, en premier lieu, de recueillir l'eau. Nous obtenons pour un taux de pompage de méthanol de 4 mL/min environ 2500 grammes d'eau. Cette eau est analysée après chaque vidange pour déterminer la teneur en DME, acétone, méthanol, isopropylamine et aussi pour en déterminer le pH.

En second lieu, nous collectons l'essence soit environ 1600 grammes. Un premier échantillon permet d'effectuer le PONA et les autres échantillons permettront de déterminer:

. profil de distillation;
. valeur calorifique;
. indice d'acidité ou d'alcalinité;

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

. indice d'octane;
. point de trouble;
. corrosion à la lame de cuivre;
. poids spécifique;
. pression REID;
. gommes;
. analyse élémentaire C, H, O.

Toutes ces informations telles que paramètres de fonctionnement, débits, quantité de gaz purgé, quantité d'eau et d'essence collectées ainsi que les résultats d'analyses sont consignées sur des rapports quotidiens.

Une détection importante de méthanol dans la phase aqueuse (1%) déclenche l'arrêt de l'essai en cours. L'étape suivante sera la régénération du catalyseur utilisé.

5.13 Régénération du catalyseur de conversion

La première étape consiste à placer le PDU en attente, c'est-à-dire:

- arrêter la pompe d'alimentation de méthanol;
- réduire le chauffage des conduites;
- maintenir les mêmes consignes de température aux réacteurs 1 et 2;
- purger tout le système réactionnel avec de l'azote;
- isoler le réacteur no 2 du reste du système;
- arrêter le compresseur.

La deuxième étape consiste à régénérer le catalyseur de conversion avec un mélange d'azote et d'air tel qu'illustré à la figure 5.7.

La régénération consistera à brûler le carbone accumulé sur le catalyseur (cokéfaction) et cela dans des conditions contrôlées et selon la procédure suivante:

- un débit constant d'azote de 3,5 L/min est maintenu dans le réacteur no 2;

- la température du lit catalytique est ajustée à 340° C;

- la pression est ajustée à 2100 kPa;

- le débit d'air est ajusté à 0,65 L/min (il y a environ entre 3 et 4% d'oxygène dans le mélange air et azote alimentant le réacteur no 2);

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

. la teneur en oxygène est mesurée à la sortie du réacteur no 2 par électrode Thermox. La concentration d'oxygène est environ 1% au début de la période de combustion;

. la température du lit catalytique est augmentée de 15° C par heure jusqu'à un maximum de 483° C;

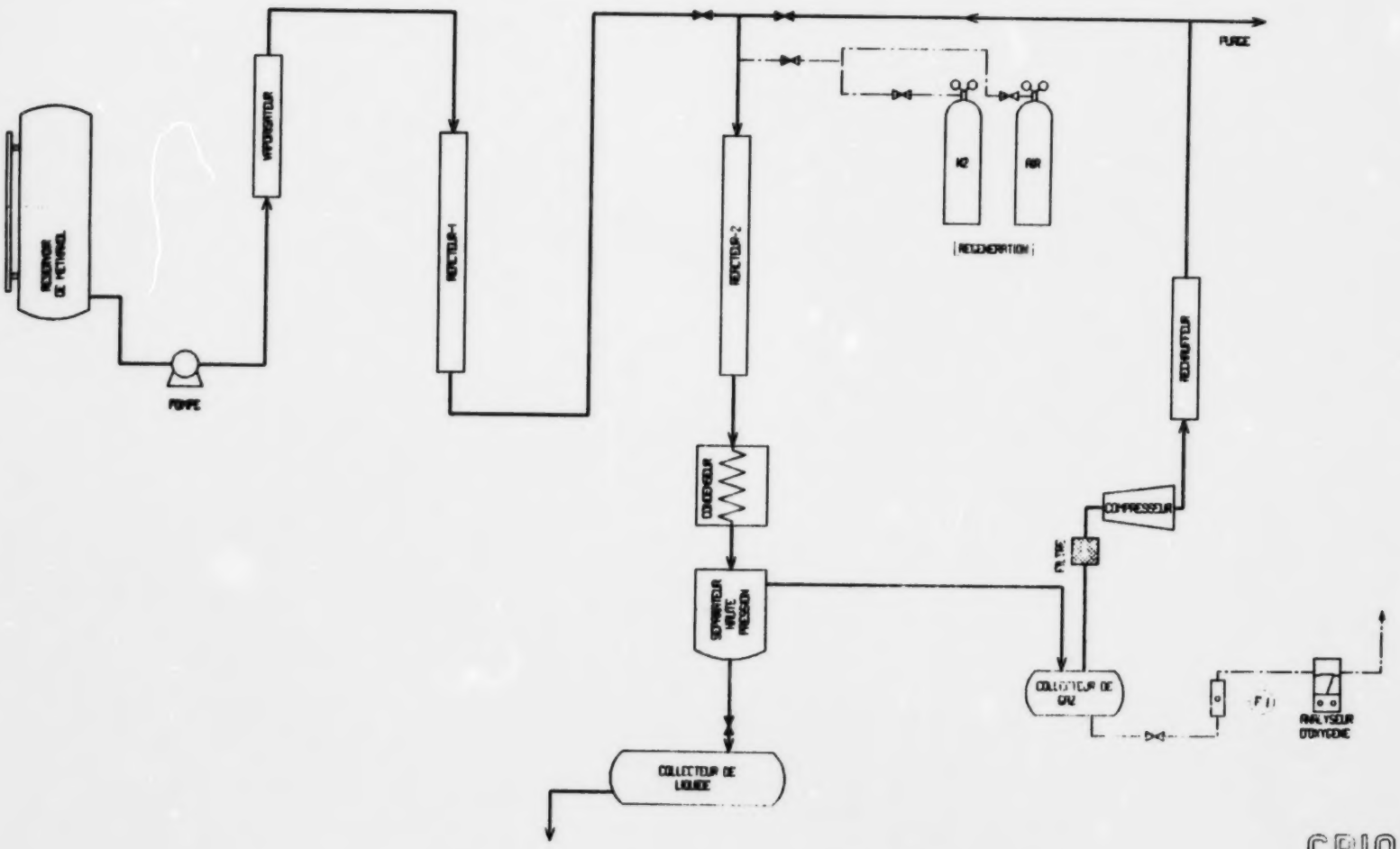
. lorsque la majeure partie de la combustion est achevée, le débit d'air est augmenté jusqu'à ce que la teneur en oxygène atteigne 20% dans le gaz sortant;

. la température du lit catalytique est ramenée progressivement à 350° C et le système est purgé avec de l'azote pour enlever toute trace d'oxygène.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

FIG 5.7

DIAGRAMME DU PROCEDE
REGENERATION DU CATALYSEUR



CRIO

6.0 ESSAIS DE LONGUE DURÉE DANS L'UNITÉ DE DÉVELOPPEMENT DE PROCÉDÉ

6.1 Introduction

Il est pertinent de mentionner ici qu'une partie importante des efforts a été consacrée à:

- la mise en fonction initiale de l'UDP, laquelle a conduit subséquemment à la modification de celle-ci aux niveaux du dimensionnement des réacteurs, du séparateur haute pression et du système de contrôle de recyclage et d'échantillonnage des gaz légers;

- l'établissement des procédures d'analyses des produits issus des deux réacteurs.

Suivant la modification partielle du système réactionnel, on a effectué plusieurs essais préliminaires avec le ZSM-5 dans le but de vérifier le fonctionnement du système, d'acquérir des données sur le taux de recyclage des gaz légers au réacteur no 2 et de vérifier les procédures établies pour la régénération in situ du catalyseur. Quatre des sept essais réalisés sur le ZSM-5 ont été affectés par des pannes d'électricité fréquentes de sorte qu'ils ont dû être terminés prématurément. Deux autres essais ont fourni des résultats qui ont permis de cerner certains problèmes surtout au niveau du système de contrôle des gaz de recirculation et d'établir les paramètres d'opération pour l'essai final (B-7) du ZSM-5.

Jugé le plus performant parmi les préparations catalytiques de type ZMQ-TB, selon les critères décrits dans le chapitre 4, le ZMQ-TB4B a fait l'objet de sept essais dans l'UDP.

A l'instar des essais préliminaires avec le ZSM-5, quatre de ces essais ont dû fort malheureusement être terminés prématurément en raison des perturbations causées par des interruptions fréquentes de courant électrique provenant du réseau d'Hydro-Québec. Par ailleurs, le mauvais fonctionnement (décelé trop tard) d'un clapet de retenu localisé sur la conduite de recirculation des gaz légers a aussi causé des arrêts prématurés. Les trois autres essais du ZMQ-TB4B (T-1, T-6 et T-7) dont les durées respectives ont été 26, 19 et 25 jours, ont été réalisés sans anicroches.

L'essai T-1 de 27 jours avait pour but d'étudier les effets de variables expérimentales sur le rendement et la composition chimique de l'essence brute, et dans un deuxième temps, de sélectionner les conditions "optimales" pour les essais subséquents. L'essai T-6 de 20 jours a été effectué avec du ZMQ-TB4B régénéré tandis que du catalyseur frais a été utilisé pour l'essai T-7 de 21 jours.

Ce chapitre est divisé en deux parties. Dans la première partie, on donne une synthèse des travaux effectués relativement aux séries d'essais du ZSM-5 (B-7) et du ZMQ-TB4B (T-1, T-6 et T-7). La deuxième partie de ce chapitre est consacrée aux discussions sur les résultats obtenus et sur les bilans de masse. Les résultats des essais arrêtés prématurément, ZSM-5-B-1 à B-6 et ZMQ-TB4B-T-2 à T-5, sont présentés à l'annexe D.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

6.2 Catalyseur de déshydratation - γAl_2O_3

Durant toute la durée des essais, la performance du catalyseur de déshydratation γ-Al_2O_3 a été vérifiée par analyse chromatographique en phase gazeuse. Le réacteur no 1 contenant ce catalyseur était isolé du reste du procédé durant les travaux sur le réacteur no 2 tel le changement et/ou la régénération du ZMQ-TB ou du ZSM-5. Les analyses ont toujours montré que ces catalyseurs étaient actifs après 295 heures, la composition typique a la sortie du réacteur #1 était 23% de diimethyl-ether, 34% de méthanol et 43% d'eau.

Dans une autre étude Yurchak et al. (40) ont montré que le catalyseur de déshydratation est resté actif pour une période d'au moins 200 jours. Pour une charge composé de 83% (poids) de méthanol et 17% d'eau ces derniers ont obtenu 19,6% de méthanol, 45,6% de dimethylether et 34,8% d'eau. Pour une charge de méthanol pur ils ont obtenu environ 42% de diméthylether.

6.3 Essai sur le ZSM-5

L'essai B-7 est présenté et discuté au présent chapitre. Les principaux commentaires se dégageant des essais B-1 à B-6 sont présentés ci-après. Une présentation plus détaillée se retrouve à l'Annexe D.

Essais B-1 à B-5

Puisque ces essais avaient pour objectif principal la familiarisation avec le système, voici les commentaires qui s'en dégagent:

. les rendements en gazoline brute se situaient autour de 27 à 30% tandis que ceux de la production d'eau étaient de l'ordre de 55%;

. le contenu en durène est resté élevé et a varié de 4 à 13%;

. l'analyse PONA montre qu'en fonction du temps; aromatiques diminuent et les oléfines augmentent;

. le CH_4 est le composant majeur des gaz incondensable

Essai B-6

Le rendement global en gazoline pour cet essai est 30,49%. Les tableaux D.15 et D.17 montrent qu'à pression constante (700 kPa), le rendement en gazoline croît légèrement avec l'augmentation du taux de recirculation pour atteindre un plateau à 1 250 cc/min. Tel que prévu, le contenu en méthanol dans la phase adéquate augmente (tests nos 1 à 6)

L'analyse PONA indique que les aromatiques sont élevés au début et que les oléfines et le durène augmentent avec le vieillissement du catalyseur. De plus, le durène croît avec une augmentation de pression et un taux de recirculation constant. Le méthanol dans la phase aqueuse était de l'ordre de 2,6% après 12 jours seulement, montrant une désactivation rapide du catalyseur.

Essai B-7

L'essai B-7 sur le ZSM-5 a été effectué dans le but de comparer sa performance durant le premier cycle à celle du ZMQ-TB4B(X4) sous les conditions de travail fixes et presque identiques données au tableau 6.1. Il est à noter que le compresseur a été mis en fonction dès le début de l'essai pour prévenir la formation des points chauds dans le réacteur no 2.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.1
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES - ZSM-5, ESSAI B-7

Poids du ZSM5(x4):	181,4 g
Poids du γ-Al_2O_3:	57 g
Température à l'entrée du réacteur no 1:	375° C
Température au milieu du réacteur no 1:	375° C
Température à la sortie du réacteur no 1:	375° C
Température à l'entrée du réacteur no 2:	375° C
Température au milieu du réacteur no 2:	375° C
Température à la sortie du réacteur no 2:	375° C
Vitesse spatiale pondérale moyenne (WHSV):	1,02 h
Taux de recyclage:	1 500 cc/min
Pression totale:	1 200 kPa
Température du séparateur haute pression:	50° C

Les résultats de cet essai sont présentés dans les tableaux 6.2, 6.3 et 6.4.

TABLEAU 6.2
RENDEMENT EN PRODUIT (ZSM-5 B-7)

NO D'ESSAI	TEMPS (h)	POIDS MeOH TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MeOH (%)	TAUX DE RENDEMENT PAR RAPPORT AU MeOH (% POIDS)		VITESSE SPATIALE PONDÉRALE (h^{-1})	TEMPÉRATURE RÉACTEUR NO 2 (°C)	TAUX DE RECYCLAGE (mL/min)	PRESSION (kPa)
				ESSENCE BRUTE	EAU				
0	24	3 368	99,84	19,5	52,8	0,77	375	1 500	1 200
1	48	4 467	99,98	25,2	54,4	1,03	375	1 500	1 200
2	72	4 451	99,97	27,1	54,6	1,02	375	1 500	1 200
3	96	4 553	99,95	29,9	55,0	1,05	375	1 500	1 200
4	120	4 561	99,94	32,1	55,3	1,05	375	1 500	1 200
5	144	4 557	99,92	32,5	55,0	1,05	375	1 500	1 200
6	168	4 553	99,92	32,9	55,1	1,05	375	1 500	1 200
7	192	4 553	99,92	32,8	55,3	1,05	375	1 500	1 200
8	216	4 561	99,86	32,8	55,4	1,05	375	1 500	1 200
9	240	4 561	99,05	32,6	55,4	1,05	375	1 500	1 200
10	264	4 565	96,73	32,8	56,2	1,05	375	1 500	1 200
11	288	4 564	94,16	30,7	57,5	1,05	375	1 500	1 200
12	312	4 572	90,84	25,3	57,2	1,05	390	500	1 200

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.3

COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZSM-5, ESSAI B-7

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	t-C_4H_8	1-3 C_4H_6	i-C_4H_8	i-C_5H_{12}	n-C_5H_{12}	H_2	N_2	CO	CO_2
2,9	5,37	3,06	0,006	24,27	0,026	2,00	1,26	0,0	0,0	0,0	0,358	0,075	2,30	62,1	1,45	0,77
13,0	9,46	4,69	0,010	20,69	0,034	4,39	2,41	0,0	0,0	0,0	0,890	0,169	3,28	48,22	2,92	0,60
23,2	5,97	3,38	0,028	18,97	0,047	4,97	2,67	0,0	0,0	0,0	1,21	0,247	2,53	54,44	1,16	< 0,30
47,1	21,29	7,46	0,044	24,92	0,074	6,37	2,93	0,0	0,029	0,0	1,31	0,247	7,49	14,00	8,91	1,17
71,3	23,21	6,67	0,098	24,59	0,138	8,14	3,09	0,0	0,069	0,0	1,63	0,276	7,23	7,81	10,12	1,65
78,1	18,40	5,28	0,115	20,43	0,145	7,16	2,64	0,0	0,079	0,0	1,57	0,265	6,75	26,98	7,33	0,93
95,3	22,88	5,63	0,192	19,33	0,181	6,48	2,17	0,025	0,125	0,33	1,34	0,205	9,83	14,14	10,84	1,60
100,8	17,62	4,29	0,179	17,32	0,194	7,32	2,39	0,0	0,101	0,29	1,68	0,255	—	—	—	—
119,1	22,93	4,67	0,264	16,48	0,217	6,13	1,90	0,030	0,144	0,040	1,27	0,183	10,24	19,03	11,28	1,82
125,9	16,88	3,57	0,338	14,53	0,268	6,47	1,97	0,040	0,192	0,052	1,54	0,217	7,02	34,80	7,64	0,64
143,3	22,03	3,81	0,386	14,46	0,269	6,35	1,76	0,039	0,182	0,048	1,37	0,176	10,67	21,28	11,32	1,04
149,7	16,21	2,84	0,412	12,08	0,292	6,42	1,72	0,044	0,216	0,056	1,59	0,224	7,01	39,03	7,48	0,60
167,3	22,26	3,32	0,498	12,94	0,304	6,32	1,65	0,045	0,207	0,061	1,39	0,168	8,76	23,61	11,36	0,59
173,4	16,04	2,52	0,622	10,96	0,346	6,35	1,66	0,052	0,256	0,072	1,60	0,201	6,56	41,46	7,07	0,77
191,0	22,15	3,22	0,680	12,6	0,369	6,43	1,68	0,053	0,234	0,069	1,50	0,182	9,76	24,52	10,74	1,15
215,0	22,84	3,37	1,12	12,97	0,522	6,42	1,72	0,071	0,307	0,107	1,55	0,198	9,42	24,29	10,75	0,55
239,4	22,87	3,39	2,03	12,80	0,993	6,65	1,72	—	0,256	0,110	1,76	0,169	9,94	22,27	11,04	0,86
245,8	17,69	2,72	3,42	10,78	1,07	5,93	1,51	0,111	0,340	0,136	1,60	0,164	5,53	37,33	7,63	0,86
263,3	23,72	3,06	2,26	10,61	1,21	5,90	1,40	0,123	0,341	0,151	1,54	0,142	9,48	23,15	10,11	0,22
270,0	17,97	2,47	3,05	8,99	1,56	5,39	1,28	0,147	0,397	0,200	1,51	0,133	4,94	37,99	6,46	0,64
287,3	23,29	2,88	3,39	9,41	1,82	5,45	1,26	0,162	0,370	0,192	1,49	0,129	9,41	10,86	9,66	0,75
293,7	16,62	2,07	5,95	7,05	2,67	4,51	1,03	0,179	0,362	0,203	1,34	0,094	5,27	32,85	5,74	0,54
311,0	21,17	2,28	9,11	7,10	3,59	4,44	0,98	0,201	0,342	0,192	1,27	0,099	5,96	15,36	7,28	—

TABLEAU 6.4

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZSM-5, ESSAI B-7

NOS D'ESSAIS	TEMPS (h)	(% POIDS) TAUX DE CONVERSION		ANALYSE DE L'ESSENCE					PHASE AQUEUSE		
		ESSENCE	EAU	P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
0	24	19,5	52,8	22,09	3,65	1,47	72,80	2,15	0,156	0,049	0,024
1	48	25,2	54,4	40,86	1,60	2,63	54,90	3,07	0,023	0	0,062
2	72	27,1	54,6	44,47	4,63	3,13	47,77	2,90	0,029	0	0,086
3	96	29,9	55,0	48,54	6,12	4,09	41,24	3,42	0,046	0	0,117
4	120	32,1	55,3	49,10	9,72	4,00	37,19	3,72	0,062	0,018	0,142
5	144	32,5	55,0	47,21	11,54	4,24	37,01	4,64	0,077	0,016	0,169
6	168	32,9	55,1	48,86	11,09	5,29	34,77	4,90	0,082	0,018	0,177
7	192	32,8	55,3	49,13	12,91	3,86	34,10	5,40	0,082	0,011	0,187
8	216	32,8	55,4	48,33	12,81	4,56	34,29	6,02	0,136	0,012	0,207
9	240	32,6	55,4	46,28	13,96	5,00	34,75	7,12	0,955	0,081	0,156
10	264	32,8	56,2	46,49	16,36	5,23	31,92	7,67	3,27	0,489	0,190
11	288	30,7	57,5	45,80	18,10	5,56	30,53	7,16	5,84	2,02	0,245
12	312	25,3	57,2	40,47	20,62	6,65	33,25	10,15	9,16	8,04	0,246

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

6.4 Essais avec le ZMQ-TB4B

Le ZMQ-TB4B a fait l'objet de sept essais différents dans l'UDP. Les conditions expérimentales et les résultats des essais T-1, T-6 et T-7 sont présentés ci-après. Les autres essais T-2 à T-5 se retrouvent à l'annexe D.

Essai T-1

Le but de cet essai était d'étudier l'effet de la variation de la pression, de la température et du taux de recirculation des gaz sur la conversion du méthanol afin de déterminer les conditions optimales d'opération qui seraient utilisées lors des tests de vieillissement des catalyseurs.

Le catalyseur utilisé montrait toujours, après 26 jours d'opération, une très grande activité avec une conversion du méthanol toujours au-dessus de 99%.

Les conditions d'opération sont données au tableau 6.5 et les résultats aux tableaux 6.6 et 6.7.

Essai T-6

Pour effectuer cet essai, le catalyseur de l'essai T-5 a été régénéré. L'activité du catalyeur a été légèrement inférieure à celle de l'essai T-1. Les conditions d'opération sont présentées au tableau 6.8 et les résultats aux tableaux 6.9 et 6.10.

TABLEAU 6.5
CONDITIONS OPÉRATOIRES - ZMQ-TB4B, ESSAI T-1

NUMÉRO D'ESSAI	VITESSE SPATIALE PONDÉRALE (h^{-1})	TEMPÉRATURE RÉACTEUR NO 2 (°C)	TAUX DE RECYCLAGE (mL/min)	PRESSION (kPa)
1	1,06	365	500	1 050
2	1,05	365	500	1 050
3	1,05	365	750	1 050
4	1,05	365	1 000	1 050
5	1,08	365	500	1 400
6	1,06	365	750	1 400
7	1,05	365	1 000	1 400
8	1,07	365	500	1 750
9	1,06	365	750	1 750
10	1,06	365	1 000	1 750
11	1,05	365	500	2 100
12	1,08	365	750	2 100
13	1,05	365	1 000	2 100
14	1,08	365	500	350
15	1,08	365	750	350
16	1,04	365	1 000	350
17	1,05	365	500	700
18	1,05	465	750	700
19	1,04	365	1 000	700
20	1,05	365	750	1 050
21	1,06	335	750	1 050
22	1,04	305	750	1 050
23	1,05	395	750	1 050
24	1,11	395	750	1 050
25	1,04	425	750	1 050
26	1,08	455	750	1 050

Poids du catalyseur ZMQ-TB4B: 180,0 g
Poids du catalyseur γ-Al_2O_3: 52,8 g
Température du séparateur haute pression: 50° C essais 1 à 23
80° C essai 24
60° C essais 25 et 26
Durée de chaque essai: 24 h

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.6

COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZMQ-TB4B, ESSAI T-1

(% mole)

HEURE	MÉTHY.	ÉTHA.	ÉTHYL.	PROPA.	PROPYL.	ISO-BUTANE	n-BUTANE	TRANS-BUTÈNE	1-3 BUTANE	ISO-BUTYL.	ISO-PENTANE	n-PENTANE
22,2	18,11	6,38	1,03	23,73	0,64	7,93	2,95	0,100	0,126	0,448	1,389	0,250
46,0	20,24	8,23	1,28	28,54	0,79	9,98	3,75	0,128	0,165	0,583	1,78	0,327
70,0	20,88	7,62	1,24	25,66	0,73	8,69	3,10	0,111	0,142	0,510	1,50	0,263
94,4	20,0	6,56	2,22	23,17	0,94	8,64	3,14	0,136	0,175	0,623	1,90	0,335
118,1	22,10	6,73	1,20	23,36	0,68	8,37	2,87	0,113	0,144	0,509	1,55	0,262
142,3	21,47	6,11	0,94	20,67	0,57	7,41	2,62	0,087	0,108	0,400	1,33	0,215
166,3	20,93	5,62	1,34	20,01	0,70	7,70	2,58	0,094	0,119	0,447	1,43	0,228
190,5	16,39	4,22	0,94	16,95	0,55	7,39	2,42	0,093	0,119	0,426	1,64	0,253
214,1	19,46	4,30	0,77	14,70	0,45	6,09	1,93	0,069	0,087	0,322	1,34	0,196
238,1	19,53	3,86	0,89	13,52	0,49	6,16	1,83	0,074	0,091	0,343	1,45	0,197
262,4	19,39	3,58	0,68	12,94	0,41	6,36	1,84	0,075	0,096	0,337	1,60	0,210
286,4	18,28	3,26	0,87	11,56	0,48	6,02	1,69	0,073	0,090	0,339	1,53	0,188
310,8	20,48	3,71	1,74	11,77	0,66	6,14	1,76	0,097	0,122	0,438	1,72	0,212
334,5	17,79	3,30	1,60	10,25	0,57	5,52	1,51	0,089	0,111	0,396	1,55	0,176
358,6	13,32	2,05	8,80	17,47	3,76	19,24	3,73	0,804	3,29	1,052	5,26	0,51
382,0	13,49	1,87	6,14	15,76	4,15	17,32	3,09	0,801	3,26	1,035	4,44	0,40
406,4	12,59	1,82	3,36	15,34	4,29	16,85	3,08	0,813	3,31	1,025	4,56	0,41
430,5	15,54	2,78	4,18	14,93	3,09	11,46	2,48	0,442	1,83	0,741	3,01	---
454,1	16,26	2,61	5,24	14,52	1,96	11,41	2,29	0,355	1,46	0,435	2,81	0,27
478,3	15,40	2,42	3,97	14,10	2,16	12,02	2,40	0,394	1,06	0,502	3,4	0,31
502,3	15,24	2,55	4,59	11,93	1,50	8,77	1,97	0,262	1,11	0,327	2,47	0,25
526,2	16,53	3,51	4,79	13,65	1,66	8,19	2,08	0,298	1,13	0,381	2,30	0,43
550,8	13,65	3,31	8,82	13,30	4,31	8,61	2,29	0,534	1,89	0,712	2,97	0,38
574,3	15,95	2,29	2,63	11,79	1,22	8,64	1,80	0,204	0,835	0,260	2,00	0,202
598,5	14,90	2,37	3,62	15,09	1,63	3,18	3,18	0,314	1,277	0,401	4,58	0,51

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.7

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE -ZMQ-TB4B, ESSAI T-1

NOS D'ESSAI	(% POIDS)									
	TAUX DE CONVERSION		ANALYSE DE L'ESSENCE					PHASE AQUEUSE		
	ESSENCE	EAU	P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
1	29,1	56,6	38,67	11,42	6,82	43,00	1,36	0,067	---	0,155
2	29,5	55,1	40,50	12,76	6,65	40,09	1,59	0,075	0,008	0,170
3	29,2	55,4	39,86	12,79	6,66	40,70	1,75	0,071	0,013	0,070
4	31,2	56,0	43,49	14,15	6,91	35,45	1,81	0,076	0,009	0,176
5	29,4	55,0	42,19	11,30	5,91	40,60	2,44	0,083	0,011	0,182
6	29,5	55,8	42,61	11,68	5,63	40,09	2,65	0,080	0,000	0,186
7	30,6	55,4	43,80	13,18	6,44	36,58	2,88	0,087	0,014	0,189
8	31,4	55,9	47,39	12,27	5,88	34,46	3,42	0,130	0,016	0,195
9	32,3	55,7	48,37	12,55	5,76	33,32	3,97	0,135	0,014	0,193
10	32,0	55,2	44,70	14,70	6,47	34,14	4,99	0,091	0,007	0,183
11	32,0	55,8	46,41	14,03	5,92	33,64	5,59	0,098	0,000	0,198
12	31,0	54,4	44,78	15,75	6,09	33,38	5,78	0,256	0,045	0,241
13	29,1	52,0	42,33	16,90	6,44	34,33	6,86	0,228	0,045	0,250
14	34,2	56,0	38,13	32,67	8,61	20,60	2,46	0,150	0,014	0,198
15	36,3	56,1	38,89	33,26	8,60	19,25	2,24	0,133	0,028	0,209
16	35,7	56,2	38,68	33,29	8,72	19,30	2,31	0,126	0,031	0,194
17	30,5	56,0	32,62	34,69	8,41	24,27	3,74	0,173	0,028	0,230
18	34,6	55,8	40,95	27,41	8,19	23,45	3,65	0,145	0,023	0,232
19	35,3	56,5	41,77	27,04	7,80	23,39	3,73	0,183	0,029	0,229
20	33,8	55,9	41,64	24,40	7,23	26,72	4,85	0,173	0,015	0,257
21	32,2	55,2	39,13	26,63	7,55	26,69	4,56	0,395	0,033	0,280
22	30,3	55,6	35,78	29,30	7,47	27,45	3,99	0,812	0,070	0,309
23	33,6	56,2	45,64	20,22	7,71	26,43	3,89	0,489	0,044	0,245
24	27,7	52,5	35,43	22,73	8,84	32,99	5,18	0,125	0,006	0,192
25	32,6	54,5	38,30	24,38	7,75	29,57	2,82	0,179	0,023	0,233
26	31,4	55,1	38,73	23,66	8,06	29,55	1,78	0,258	0,027	0,278

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU [illegible]

CONDITION D'OPÉRATION ZMQ-TB4B, ESSAI T-6

NO D'ESSAI	TEMPS (h)	POIDS MeOH TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MÉTHANOL (%)	VITESSE SPATIALE PONDÉRALE (h^{-1})	TEMPÉRATURE RÉACTEUR NO 2 (°C)	TAUX DE RECYCLAGE mL/min	PRESSION kPa
1	48	4 601	99,89	1,14	375	500	1 200
2	72	4 579	99,88	1,13	375	500	1 200
3	96	4 591	99,85	1,13	375	500	1 200
4	120	4 515	99,82	1,11	375	500	1 200
5	144	4 512	99,80	1,11	375	750	1 200
6	168	4 515	99,82	1,11	390	750	1 200
7	192	4 565	99,83	1,13	390	1 000	1 200
8	216	4 613	99,84	1,14	390	1 250	1 200
9	240	4 610	99,76	1,14	390	1 500	1 200
10	264	4 598	99,74	1,13	390	1 500	1 050
11	288	4 594	99,81	1,13	390	1 500	1 050
12	312	4 592	99,58	1,13	390	1 500	1 050
13	336	4 637	99,44	1,14	390	1 500	1 050
14	360	4 584	99,16	1,13	390	1 500	1 050
15	384	4 591	98,98	1,13	390	1 500	1 050
16	408	4 589	98,56	1,13	390	1 500	1 050
17	432	4 573	97,34	1,13	390	1 000	1 050
18	456	4 614	96,68	1,14	390	1 000	1 050
19	480	4 528	95,60	1,12	390	1 000	1 050

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.9

COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZHQ-TB4B, ESSAI T-6

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	t-C_4H_8	1-3 C_4H_6	i-C_4H_8	i-C_5H_{12}	n-C_5H_{12}	H_2	N_2	CO	CO_2
23,1	6,56	1,97	0,83	11,80	0,65	6,22	2,22	0,108	0,477	0,137	1,60	0,29	6,58	57,05	3,75	0,77
47,1	13,90	3,10	0,83	14,38	0,92	7,17	2,29	0,092	1,09	0,726	1,69	0,25	15,11	23,95	12,24	0,58
95,5	13,59	2,68	2,32	11,57	1,74	7,11	1,94	0,24	1,05	0,285	2,05	0,34	13,58	28,60	11,36	0,76
119,2	13,31	2,29	2,19	9,48	1,63	6,49	1,60	0,22	0,94	0,263	1,80	0,21	12,37	26,63	12,70	1,00
143,3	11,44	1,73	1,87	7,66	1,38	6,20	1,39	0,31	0,99	0,247	1,86	0,18	13,08	35,66	11,30	0,86
167,2	12,31	1,69	1,88	7,83	1,32	6,42	1,32	0,19	0,80	0,223	1,73	0,16	13,99	30,64	12,86	0,71
191,0	12,81	1,81	1,71	8,17	1,31	6,19	1,28	0,18	0,76	0,217	1,53	0,14	14,75	30,82	13,08	0,99
215,0	12,77	1,80	1,53	8,00	1,25	6,08	1,29	0,19	0,74	0,227	1,64	0,16	13,37	29,86	13,23	0,83
239,3	13,21	1,88	1,48	7,81	1,27	5,84	1,22	0,19	0,72	0,231	1,55	0,14	15,67	28,27	14,10	0,81
263,2	14,57	2,05	1,84	8,65	1,63	6,42	1,34	0,23	0,89	0,289	1,66	0,16	6,98	46,94	8,48	0,79
287,8	15,21	2,08	2,18	9,03	1,93	6,81	1,42	0,27	1,03	0,331	1,79	0,16	13,99	27,21	12,14	0,804
311,5	15,30	2,05	3,60	8,84	2,01	6,78	1,40	0,28	1,05	0,347	1,83	0,17	14,23	26,38	12,97	---
335,3	15,05	1,96	3,54	8,37	2,00	6,40	1,31	0,27	0,994	0,337	1,71	0,16	11,69	33,90	9,41	0,78
358,9	16,18	2,05	3,67	8,37	2,09	6,29	1,23	0,26	0,954	0,327	1,61	0,13	11,79	32,53	9,85	0,614
382,9	16,35	1,995	4,74	8,26	2,47	6,58	1,28	0,30	1,07	0,373	1,81	0,15	11,68	30,01	10,88	0,730
406,9	15,37	1,85	3,38	7,73	2,74	6,51	1,25	0,31	1,09	0,390	1,92	0,16	14,55	26,18	12,42	0,639
431,5	14,76	1,76	3,86	7,33	3,01	6,38	1,19	0,32	1,07	0,400	1,85	0,159	14,68	22,73	13,03	0,59
455,3	14,42	1,68	4,05	6,89	3,24	6,13	1,12	0,33	1,03	0,398	1,83	0,14	14,40	25,28	12,61	0,70
479,3	13,54	1,56	4,07	6,75	3,18	5,91	1,02	0,31	0,92	0,343	1,66	---	11,72	26,98	11,86	0,37

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.10

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZMQ-TB4B T-6

NUMERO D'ESSAI	(% POIDS)									
	TAUX DE CONVERSION		ANALYSE DE L'ESSENCE					ANALYSE DE L'EAU		
	ESSENCE	EAU	P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
1	31,8	55,4	42,21	16,30	6,19	35,30	2,67	0,107	0,007	0,206
2	30,8	55,0	42,25	16,22	7,52	34,01	2,93	0,117	0,017	0,192
3	33,0	55,5	43,39	21,19	6,59	28,83	3,76	0,153	0,013	0,272
4	34,3	55,3	43,97	22,79	6,67	26,57	4,43	0,183	0,020	0,280
5	34,8	55,8	45,01	21,90	6,67	26,42	5,24	0,196	0,030	0,285
6	35,0	55,5	46,35	20,77	6,81	26,07	5,54	0,182	0,027	0,284
7	34,7	55,3	44,77	21,79	6,96	26,48	5,66	0,173	0,036	0,277
8	35,1	55,3	44,11	22,21	7,18	26,50	5,51	0,165	0,007	0,283
9	35,7	55,6	45,96	21,75	6,93	25,37	5,12	0,237	0,017	0,286

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.10
(suite)

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZMQ-TB4B T-6

NUMERO D'ESSAI	(% POIDS)									
	TAUX DE CONVERSION		ANALYSE DE L'ESSENCE					ANALYSE DE L'EAU		
	ESSENCE	EAU	P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
10	35,5	54,9	46,37	21,65	7,32	24,66	4,53	0,261	0,034	0,287
11	35,6	55,7	41,82	25,93	7,10	25,16	4,85	0,189	0,010	0,289
12	34,8	55,5	42,02	25,94	6,89	25,12	4,83	0,421	0,017	0,289
13	35,6	55,7	45,81	24,52	7,21	22,46	4,74	0,562	0,028	0,294
14	35,2	56,0	41,43	27,20	6,90	24,47	4,80	0,838	0,092	0,295
15	34,9	55,9	41,31	26,54	7,18	24,96	5,30	1,017	0,096	0,302
16	34,6	56,1	41,98	26,41	7,20	24,41	5,54	1,440	0,109	0,289
17	34,7	56,4	42,85	25,90	6,80	24,44	5,95	2,660	0,282	0,310
18	34,4	56,5	43,23	25,17	6,85	24,75	6,13	3,320	0,777	0,318
19	33,5	56,1	41,31	25,84	7,21	25,64	6,70	4,400	1,380	0,301

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Essai T-7

Du catalyseur régénéré ayant été utilisé à l'essai T-6, cet essai a été recommencé en T-7 avec du catalyseur frais.

Ce dernier essai avec le ZMQ-TB a montré de bons résultats et a duré 25 jours.

Les conditions d'opération sont présentées au tableau 6.11 et les résultats aux tableaux 6.12 et 6.13.

6.5 Bilans de masse

Parmi tous les essais effectués, quatre n'ont pas été perturbés par des bris mécaniques ou arrêts électriques suffisamment importants pour affecter les résultats, ce sont:

ZSM-5 B-7
ZMQ-TB - T-1
T-6
T-7

Pour ces essais, l'annexe A montre des bilans de masse et des distributions détaillées des produits obtenus en fonction du temps.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.11
CONDITIONS D'OPÉRATION ZMQ-TB4B, ESSAI T-7

NO D'ESSAI	TEMPS (h)	POIDS MeOH TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MÉTHANOL (%)	VITESSE SPATIALE PONDÉRALE (h^{-1})	TEMPÉRATURE RÉACTEUR NO 2 (°C)	TAUX DE RECYCLAGE mL/min	PRESSION kPa
1	47	4 348	99,90	1,09	375	1 500	1 200
2	71	4 541	99,88	1,14	375	1 500	1 200
3	95	4 508	99,88	1,13	375	1 500	1 200
4	119	4 526	99,90	1,13	375	1 500	1 200
5	143	4 541	99,88	1,14	375	1 500	1 200
6	167	4 562	99,92	1,14	375	1 500	1 200
7	191	4 535	99,89	1,14	375	1 500	1 200
8	215	4 553	99,81	1,14	375	1 500	1 200
9	239	4 580	99,78	1,15	375	1 500	1 200
10	263	4 600	99,82	1,15	380	1 200	1 200
11	287	4 565	99,77	1,14	380	1 000	1 200
12	311	4 567	99,73	1,14	380	1 200	1 200
13	335	4 576	99,63	1,15	380	1 200	1 100
14	359	4 576	99,70	1,15	380	1 200	1 100
15	383	4 569	99,70	1,14	385	1 200	1 100
16	407	4 569	99,70	1,14	385	1 000	1 100
17	431	4 572	99,70	1,14	380	1 200	1 100
18	455	4 384	99,72	1,10	380	1 200	1 100
19	479	4 503	99,68	1,13	385	1 200	1 100
20	503	4 586	99,59	1,15	390	1 200	1 100
21	527	4 493	99,17	1,13	385	1 200	1 100
22	551	4 559	99,10	1,14	395	1 200	1 100
23	575	4 548	98,28	1,14	400	1 000	1 100
24	599	4 571	97,66	1,14	400	1 000	1 100
25	625	4 956	96,66	1,24	400	500	1 100

Poids du catalyseur: 166,4 g

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.12

COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZMQ-TB48, ESSAI T-7

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	t-C_4H_8	1-3 C_4H_6	i-C_4H_8	i-C_5H_{12}	n-C_5H_{12}	H_2	N_2	CO	CO_2
22,2	5,16	2,15	0,92	9,77	0,67	4,72	1,84	0,109	0,48	0,141	1,32	0,23	4,34	66,38	1,49	0,73
46,2	17,08	5,72	1,15	16,31	0,77	5,87	2,19	0,112	0,51	0,142	1,32	0,23	13,56	22,43	8,66	1,83
70,2	19,42	6,34	1,74	17,76	1,00	6,37	2,40	0,127	0,59	0,161	1,43	0,26	13,32	11,48	11,08	1,90
94,4	19,26	5,51	1,33	15,58	0,85	6,19	2,14	0,121	0,57	0,150	1,44	0,234	14,42	15,86	11,11	1,09
118,3	18,46	5,18	1,95	16,59	1,11	7,15	2,42	0,150	0,71	0,190	1,70	0,272	15,11	12,30	11,44	1,45
142,4	18,94	4,84	1,32	14,42	0,81	6,59	2.04	0,07	0,59	0,160	1,61	0,233	12,32	16,19	12,02	1,35
166,3	18,81	4,41	1,45	12,31	0,84	5,69	1,67	0,12	0,57	0,150	1,33	0,185	15,16	18,56	12,97	1,05
190,0	17,93	4,04	1,79	12,18	0,939	6,17	1,78	0,075	0,65	0,170	1,55	0,216	14,75	20,28	12,53	1,32
214,0	19,27	4,01	2,60	9,94	0,846	4,97	1,16	0,122	0,52	0,150	1,53	0,075	14,13	21,16	14,20	1,29
238,4	23,59	5,20	3,47	9,21	0,85	5,29	1,25	0,091	0,88	0,200	1,53	0,057	13,00	18,80	10,78	0,71
262,3	21,71	4,60	2,89	11,23	1,48	6,14	1,67	0,080	0,74	0,180	1,59	0,178	12,27	17,18	11,43	0,78
286,3	23,98	5,73	6,20	9,56	2,71	5,77	1,45	0,140	1,30	0,310	1,77	0,181	9,89	14,24	9,25	0,67
310,3	16,57	3,60	4,39	8,27	2,72	5,50	1,36	0,140	1,22	0,310	1,57	0,165	7,64	30,86	6,89	0,55
334,2	22,85	4,27	4,55	9,29	2,56	6,23	1,36	0,140	1,24	0,330	1,68	0,165	12,48	12,93	10,22	0,17
358,1	24,21	3,50	2,15	8,34	1,27	5,85	1,17	0,280	0,780	0,210	1,60	0,123	15,99	9,40	13,98	0,97
382,0	23,89	2,93	2,39	8,08	1,35	5,76	1,16	0,200	0,800	0,240	1,59	0,129	17,22	5,95	16,31	1,29
406,3	23,76	2,71	2,51	7,94	1,41	5,64	1,14	0,200	0,820	0,250	1,57	0,139	19,40	4,14	17,25	0,92
430,2	23,06	3,05	2,94	9,62	1,75	6,62	1,37	0,250	1,01	0,310	1,78	0,158	17,63	2,66	16,77	0,46
454,2	19,70	2,40	3,80	7,85	1,43	5,72	1,16	0,220	0,87	0,280	1,59	0,139	23,05	1,50	20,08	0,58
478,3	20,99	2,74	4,76	9,40	1,83	6,58	1,38	0,260	1,04	0,330	1,79	0,164	20,32	1,06	17,86	1,35
502,2	21,92	2,89	3,54	9,95	2,28	6,77	1,45	0,290	1,12	0,360	1,81	0,170	18,51	1,09	16,79	1,10
526,2	22,59	2,83	3,01	9,57	2,19	6,66	1,36	0,28	0,980	0,343	1,79	0,159	16,86	0,50	17,24	0,83
550,0	23,03	2,85	2,64	9,18	2,00	5,98	1,27	0,24	0,82	0,298	1,54	0,125	17,06	0,69	17,92	1,33
574,0	23,17	2,76	3,53	8,96	2,52	5,82	1,25	0,26	0,87	0,315	1,53	0,143	18,68	0,67	17,09	0,91
598,2	23,37	2,81	4,39	9,36	3,20	5,97	1,23	0,28	0,89	0,339	1,34	0,111	15,92	0,59	16,04	1,16
622,4	19,47	2,25	5,76	7,60	3,66	5,25	1,07	0,27	0,81	0,323	1,37	0,113	18,69	0,30	16,20	1,00

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.13

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZMQ-TB4B - T-7

NUMERO D'ESSAI	(% POIDS)									
	TAUX DE RENDEMENT		ANALYSE DE L'ESSENCE					ANALYSE DE L'EAU		
	ESSENCE	EAU	P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
1	30,8	54,7	42,11	15,87	6,74	35,28	1,80	0,103	0,20	0,214
2	30,1	55,0	41,25	15,21	6,37	37,17	1,88	0,119	0,0	0,221
3	30,9	54,5	43,34	16,36	6,78	33,53	2,44	0,121	0,006	0,225
4	30,1	54,6	41,17	16,30	6,13	36,39	2,79	0,105	0,020	0,220
5	31,4	54,9	40,81	19,03	7,64	32,52	3,39	0,121	0	0,219
6	32,7	54,8	43,27	18,90	7,08	30,86	3,38	0,080	0,006	0,202
7	32,5	55,1	42,32	19,52	7,56	30,61	3,55	0,115	0,011	0,233
8	33,5	54,8	43,63	21,97	6,92	27,49	4,03	0,194	0,005	0,244
9	33,6	55,2	42,45	22,17	6,71	28,67	5,57	0,221	0,006	0,300
10	32,7	54,9	39,93	22,00	6,85	31,22	4,19	0,179	0,007	0,252
11	31,7	55,3	40,54	24,30	6,23	28,93	5,03	0,234	0,006	0,277
12	30,8	55,2	40,46	24,73	6,75	28,07	4,57	0,268	0,033	0,198

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 6.13 (suite)

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZMQ-TB4B T-7

NUMERO D'ESSAI	(% POIDS)									
	TAUX DE RENDEMENT		ANALYSE DE L'ESSENCE					ANALYSE DE L'EAU		
	ESSENCE	EAU	P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
13	34,4	56,3	43,57	23,14	7,18	25,10	4,72	0,369	0,022	0,310
14	35,7	55,5	44,11	24,37	7,22	24,30	5,25	0,296	0,038	0,276
15	35,7	55,3	46,06	22,99	6,92	24,03	5,27	0,296	0,029	0,298
16	35,4	55,3	45,62	23,16	6,58	24,64	5,77	0,298	0,037	0,311
17	35,1	55,5	44,51	23,99	6,78	24,72	5,64	0,296	0,007	0,310
18	35,2	55,3	43,95	25,91	6,98	23,15	4,83	0,282	0,007	0,290
19	35,6	54,9	41,11	25,52	7,74	25,63	5,39	0,320	0,032	0,218
20	35,6	55,1	41,29	27,45	6,63	24,63	5,23	0,407	0,023	0,328
21	35,6	54,5	41,48	26,24	7,52	24,76	5,25	0,833	0,255	0,313
22	39,3	56,1	42,92	25,89	7,33	23,86	5,01	0,910	0,244	0,295
23	32,8	56,2	41,74	25,64	7,32	25,30	5,10	1,72	0,438	0,290
24	32,0	56,7	43,26	24,54	7,14	25,06	5,24	2,34	1,11	0,304
25	29,6	57,0	42,17	25,00	6,36	26,47	6,57	3,34	2,46	0,304

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

6.6 Discussion des résultats

ZSM-5

Les résultats obtenus pour les tests de longue durée avec le ZSM-5 du CRIQ sont semblables à ceux obtenus précédemment par Mobil (39-41). Les rendements en essence obtenus avec le ZSM-5 DU CRIQ vont jusqu'à 33%; les chercheurs de Mobil ont obtenu des rendements de 35% (C_4^+)(40). On note cependant une diminution du taux de conversion du méthanol après 250 heures d'opération avec le ZSM-5-CRIQ frais. Cette désactivation du ZSM-5 est prématurée puisque les chercheurs de Mobil ont opéré sur des cycles d'environ 13 jours pour un catalyseur frais et environ 20 jours après une première regénération. Ces derniers ont cependant observés auparavant une désactivation du catalyseur par la vapeur d'eau lorsque la température d'entrée au réacteur # 2 dépassait 360° C. Dans le cas des essais avec le ZSM-5 préparé au CRIQ, les conditions expérimentales différaient de celles rapportées par Mobil sous certains aspects. Ainsi l'utilisation du méthanol pur et de catalyseur pur (sans aucun liant) ont peut-être influencé le taux de vieillissement du ZSM-5.

La sélectivité du ZSM-5 observée durant cet essai se compare aussi à la sélectivité observée par les chercheurs de Mobil. Exprimé en moles, le pourcentage de propane est le constituant majeur des gaz légers (Tableau 6.3). Très peu d'oléfines légères sont produites comme c'était le cas pour l'étude de Mobil. Celles-ci montrent qu'avec le vieillissement du catalyseur la fraction d'aromatiques C_5^+ diminue, celle des oléfines augmente et la quantité de propane diminue. Des résultats similaires ont été obtenus dans cette étude (Tableau 6.4).

Même si notre système réactionnel a connu plusieurs ennuis mécaniques et électriques, la comparaison des résultats du ZSM-5-CRIQ avec ceux de Mobil démontre bien que finalement le fonctionnement du système réactionnel utilisé pour cette étude était adéquat. Les données obtenues avec le ZSM-5 dans cette étude et celles de Mobil seront donc utilisées pour fin de comparaison avec celles des tests pour les catalyseurs ZMQ-TB.

ZMQ-TB

Des sept essais effectués sur le ZMQ-TB, les essais T-2 à T-5 ne seront pas considérés dans la présente discussion. Tel que mentionné auparavant, une vanne unidirectionnelle inopérante et l'entrée d'air dans le système par suite de bris mécaniques ont provoqué des arrêts prématurés du système et n'ont donc pas donné de résultats se prêtant à une interprétation cadrant avec le reste des travaux.

Les essais T-1 et T-6 seront discutés séparément et l'essai T-7 sera comparé à l'essai B-7.

Essai T-1

Durant cet essai de 26 jours, 122,06 kg de méthanol ont été pompés dans le système. Le rendement en hydrocarbures liquides a été de 31,58% par rapport à la charge de méthanol. A la fin de l'essai, il n'y avait pas évidence de réduction d'activité catalytique et l'inspection visuelle du catalyseur n'a montré que très peu de carbone.

Les tableaux 6.5, 6.6 et 6.7 montrent que même sous différentes conditions d'opération, la conversion globale de méthanol est plus élevée que 99,7% et que le rendement en eau est très près de la valeur théorique de 56,2%.

Comparée au ZSM-5, l'analyse PONA montre une gazoline brute avec une haute teneur en oléfines. De plus, les hydrocarbures étant condensés dans un séparateur haute pression, on y retrouve un contenu élevé en propane, isobutane et n-butane (voir aussi annexe A).

La pression exerce aussi un effet en ce qui concerne les oléfines et les aromatiques. Tel que montré aux figures 6.1 et 6.2, les oléfines diminuent et les aromatiques et le durène augmentent avec l'augmentation de pression.

L'examen de la distribution des produits au tableau 6.23 et à l'annexe A indique que l'augmentation de pression tend à favoriser la substitution des anneaux aromatiques au profit du toluène tel qu'observé par Voltz et al (42). Le contenu en toluène, 1, 2, 4 triméthylbenzène et en durène des tests 1, 5, 10 et 11 montre clairement cette tendance (voir figure 6.3).

Les résultats montrés aux tableaux 6.5 et 6.7 (test no 22) indiquent aussi qu'à 300° C la sélectivité pour les oléfines est élevée. Ils montrent aussi que les oléfines diminuent lorsque la température varie de 305 à 395° C (voir figure 6.4)

A 305° C, la phase aqueuse contient 0,8% de méthanol non-converti et 0,07% de DME. Ceci suggère que des températures trop près de 300° C sont trop basses pour une conversion efficace du méthanol en gazoline. En fait, des températures de l'ordre de 360 à 400° C sont normalement employées pour de telles réactions.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Fig. 6.1 ZMQTB4B—T—1

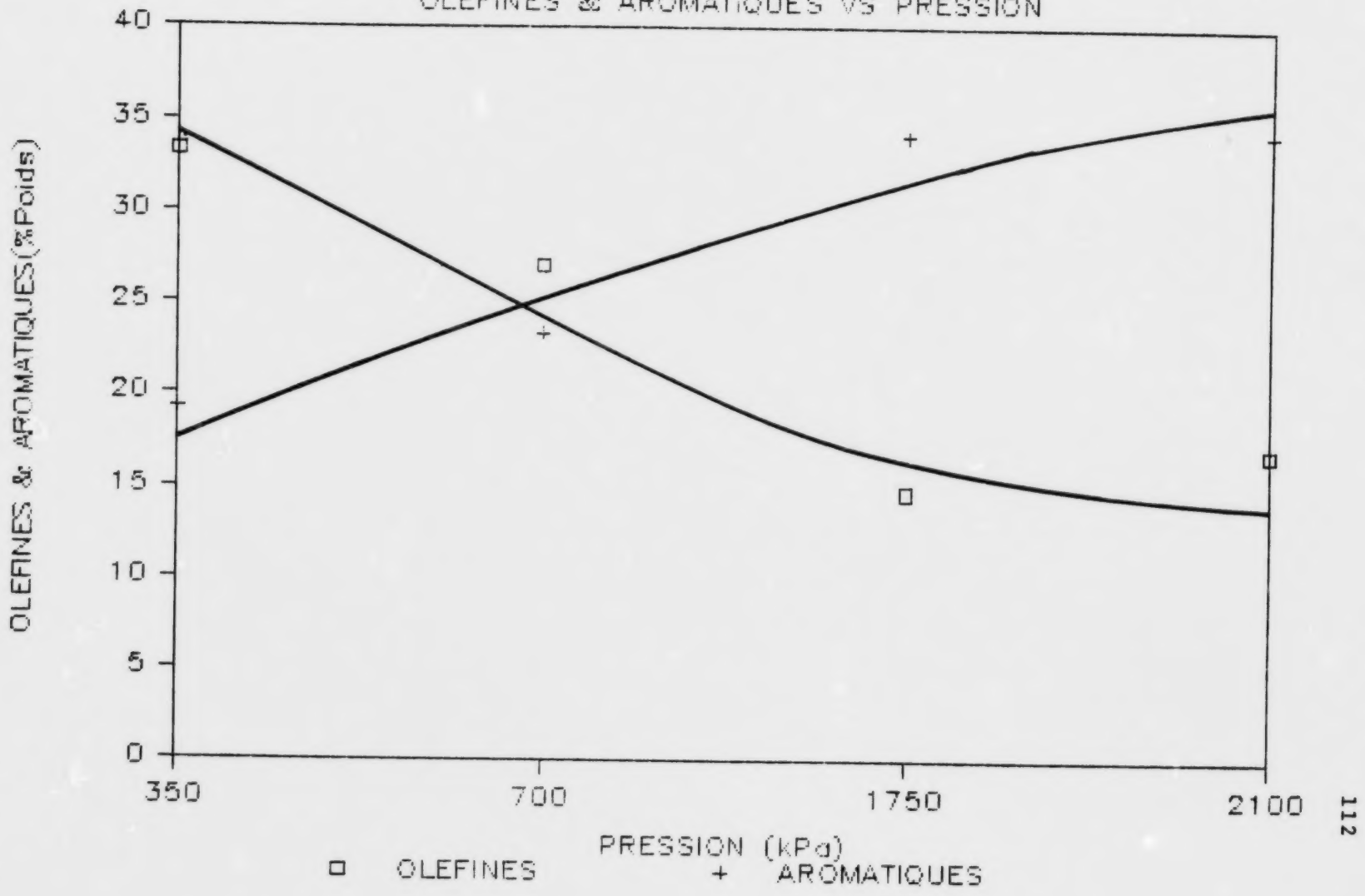


Fig. 6.2 ZMQTB4B—T—1

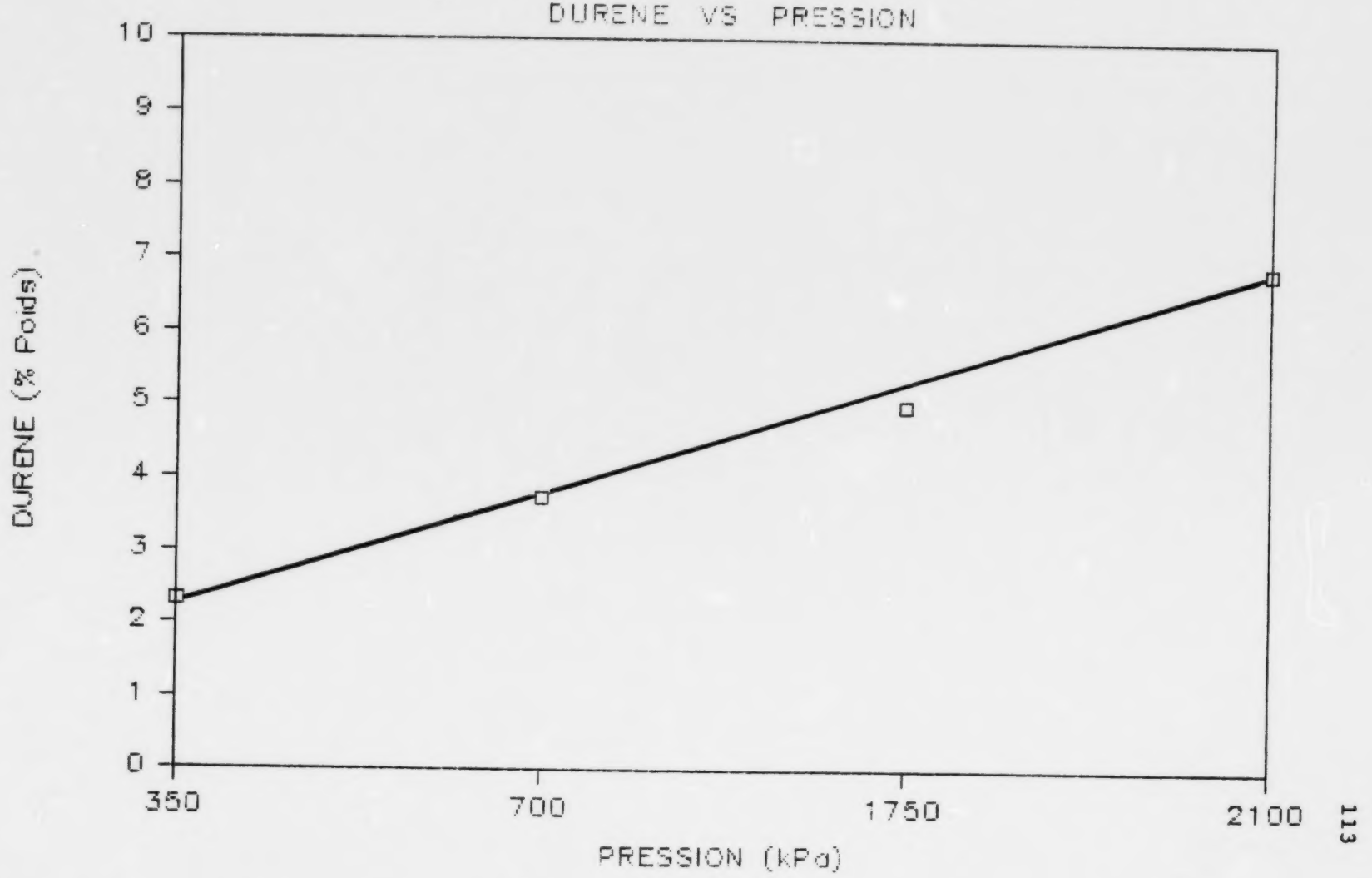


Fig. 6.3 ZMQTB4B-T-1

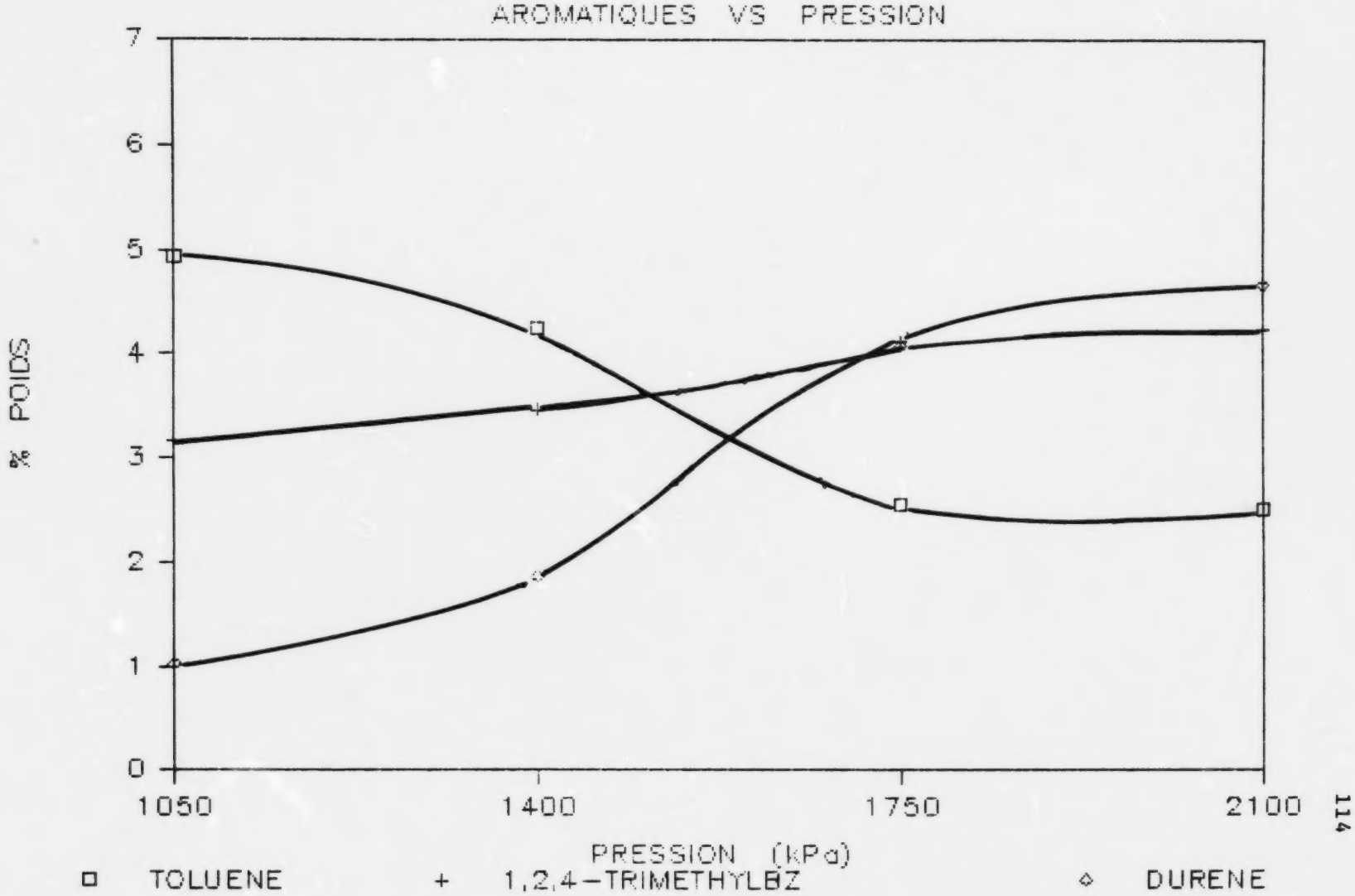
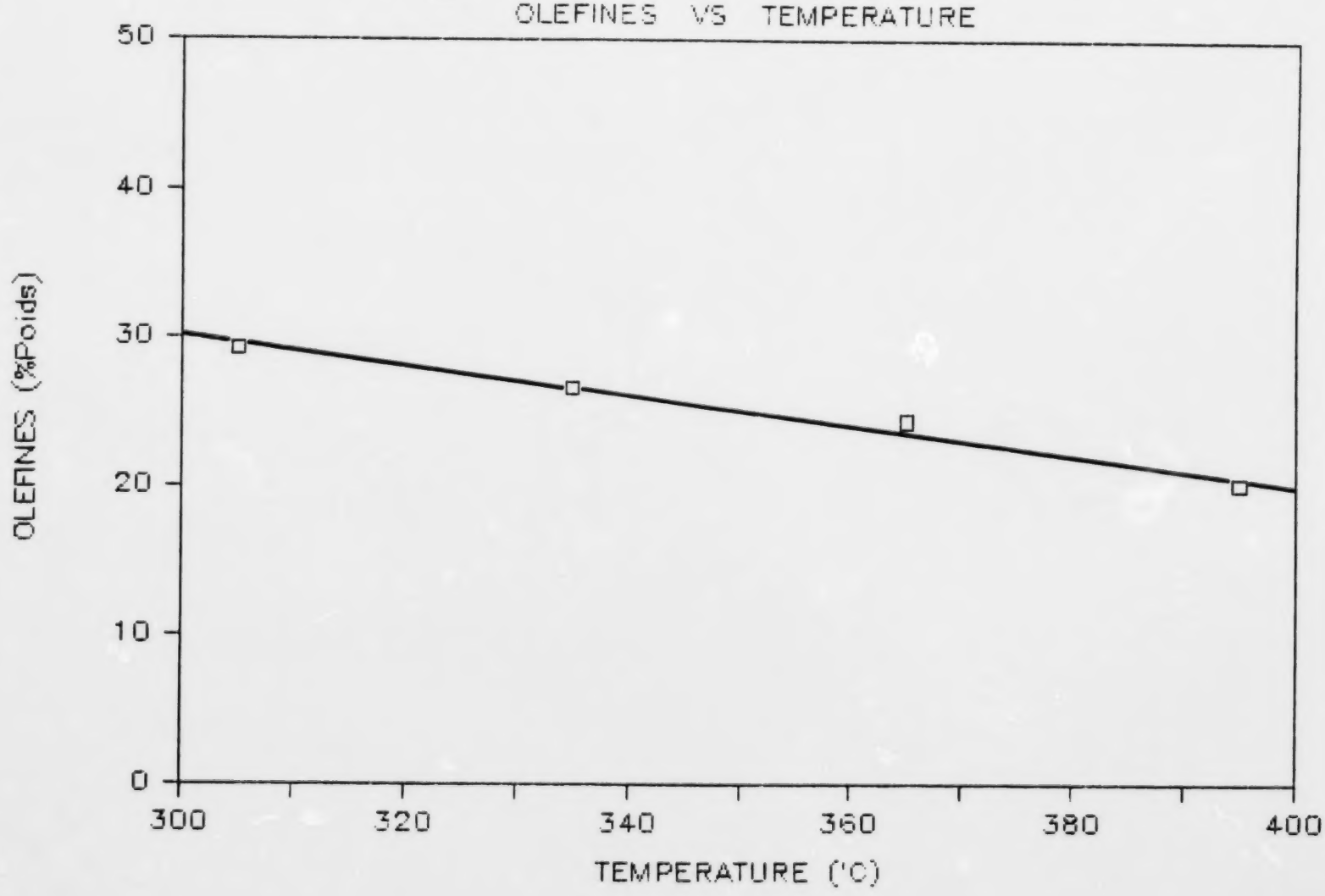


Fig. 6.4 ZMQTB4B—T—1



La sélectivité pour le durène augmente avec la température jusqu'à environ 425° C. Au-dessus de cette température, il semble se produire un second crackage car le contenu en durène diminue (test no 26).

L'augmentation du taux de recirculation des gaz à pression et température constante tend à accroître le contenu en durène si les pressions sont de l'ordre de 1 050 à 2 100 kPa. Cependant pour des pressions de l'ordre de 350 à 700 kPa, le durène n'est pratiquement pas affecté pour des taux de recirculation variant de 500 à 1000 cc/min

L'accroissement de la température du séparateur haute pression de 50 à 80° C (test no 24) diminue le rendement en gazoline dû à l'évaporation des gaz légers comme le propane, l'isobutane et le n-butane.

Essai T-6

Le catalyseur utilisé durant l'essai T-6 a été régénéré de l'essai T-5 après que la vanne unidirectionnelle brisée eut été enlevée du système.

De l'azote a été circulé dans le réacteur no 2 avant l'introduction de méthanol afin de prévenir les points chauds. L'essai a duré 20 jours et a montré une activité catalytique équivalente à l'essai T-1 indiquant que, même si l'essai T-5 a provoqué des points chauds dus à l'absence de recirculation, le catalyseur après régénération n'a pas montré de baisse significative de son activité.

Les conditions expérimentales et les résultats étant similaires à ceux de l'essai T-7, la discussion détaillée de cet essai est donc englobée avec les essais T-7 et B-7 ci-après.

Essais T-7 et B-7

Les conditions expérimentales pour les tests de vieillissement longue durée (T-7, B-7) sont basées sur les résultats des essais T-1 et T-6.

L'essai T-7 s'est terminé après 25 jours d'opération. Au total 117,24 kg de méthanol ont été convertis en 38,25 kg de gazoline brute, ce qui donne un rendement global de 32,7%. La figure 6.5 montre que le contenu en propane est très élevé au début et décroît par la suite en fonction du temps. Une partie du propane provient du "crakage" provoqué par la forte acidité du catalyseur. Avec le vieillissement du catalyseur les sites les plus acides sont neutralisés et le "crakage", dont la production de propane, diminue. La sélectivité pour le CO, CO_2 et le H_2 est montrée à la figure 6.6. Au début du cycle, ces composés sont produits en plus grande quantité mais rapidement les concentrations décroissent et même tendent à se stabiliser avec le temps.

La sélectivité pour les aromatiques et les oléfines est montrée à la figure 6.7. Avec le vieillissement du catalyseur, les aromatiques décroissent et les oléfines croissent pendant un certain temps pour se stabiliser par la suite. Cette stabilisation de la production d'aromatiques est de bonne augure puisque comme on le sait, les aromatiques ont un indice d'octane supérieur aux autres classes de composés. Ceci représente un amélioration comparé au ZSM-5 puisqu'avec celui-ci on obtient une diminution constante de la teneur en aromatique. A la figure 6.8, la concentration du durène croît en fonction de la quantité cumulative de méthanol pompé dans le système, tandis que les naphtènes sont relativement stables. Ces résultats se comparent à ceux du ZSM-5.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Fig. 6.5 ZMQTB4B-T-7

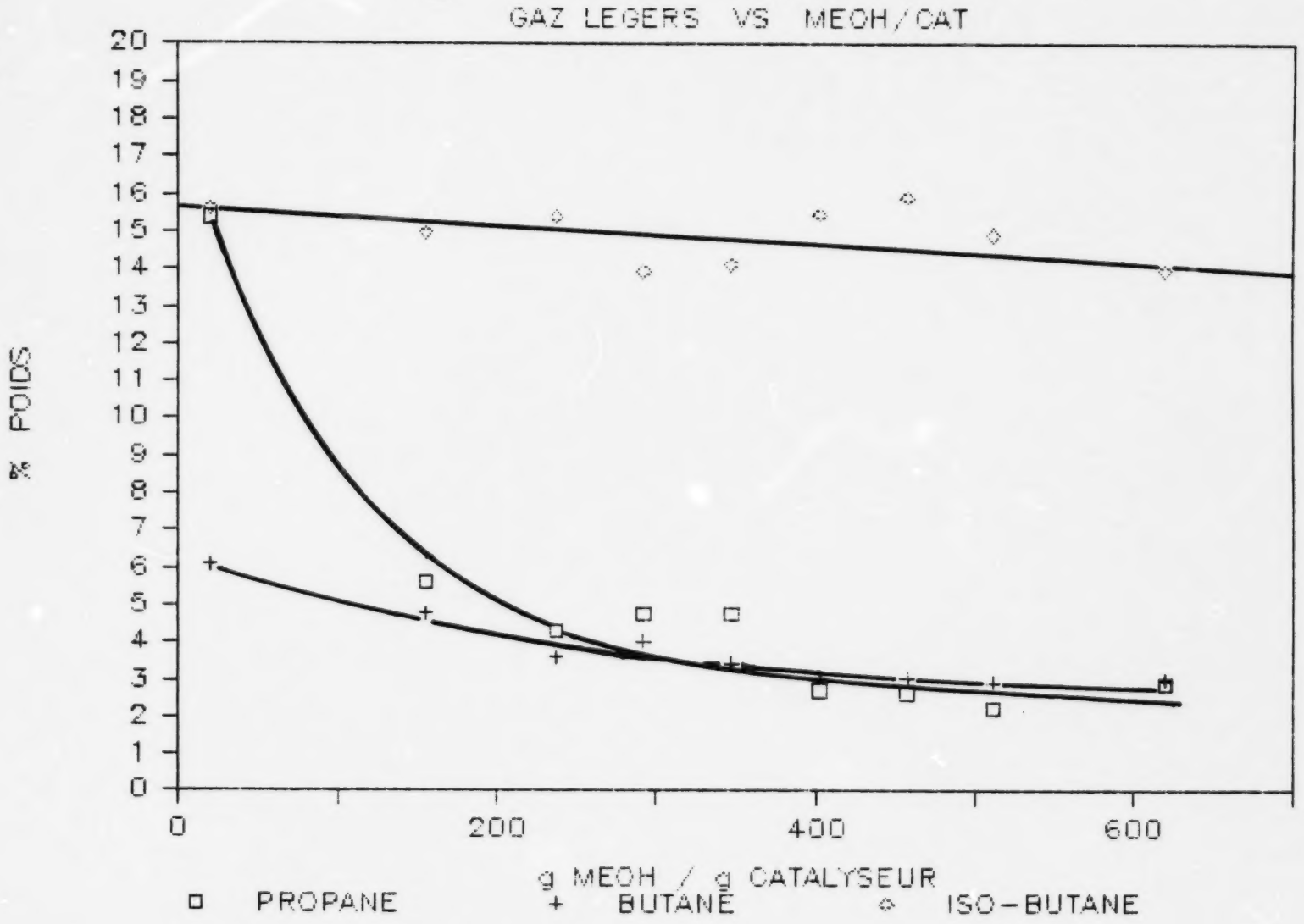


Fig. 6.6 ZMQTB4B—T—7

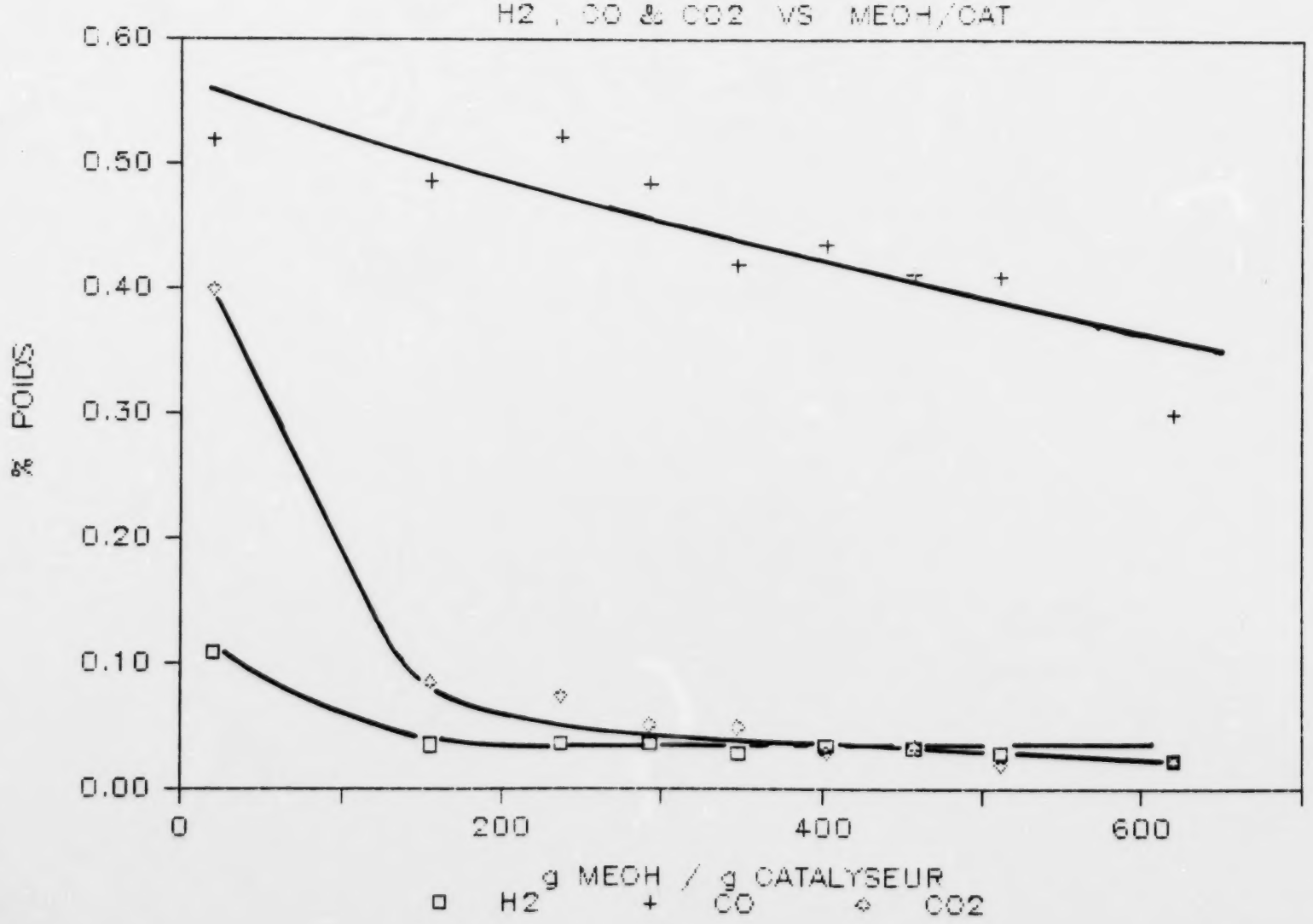


Fig. 6.7 ZMQTB4B-T-7

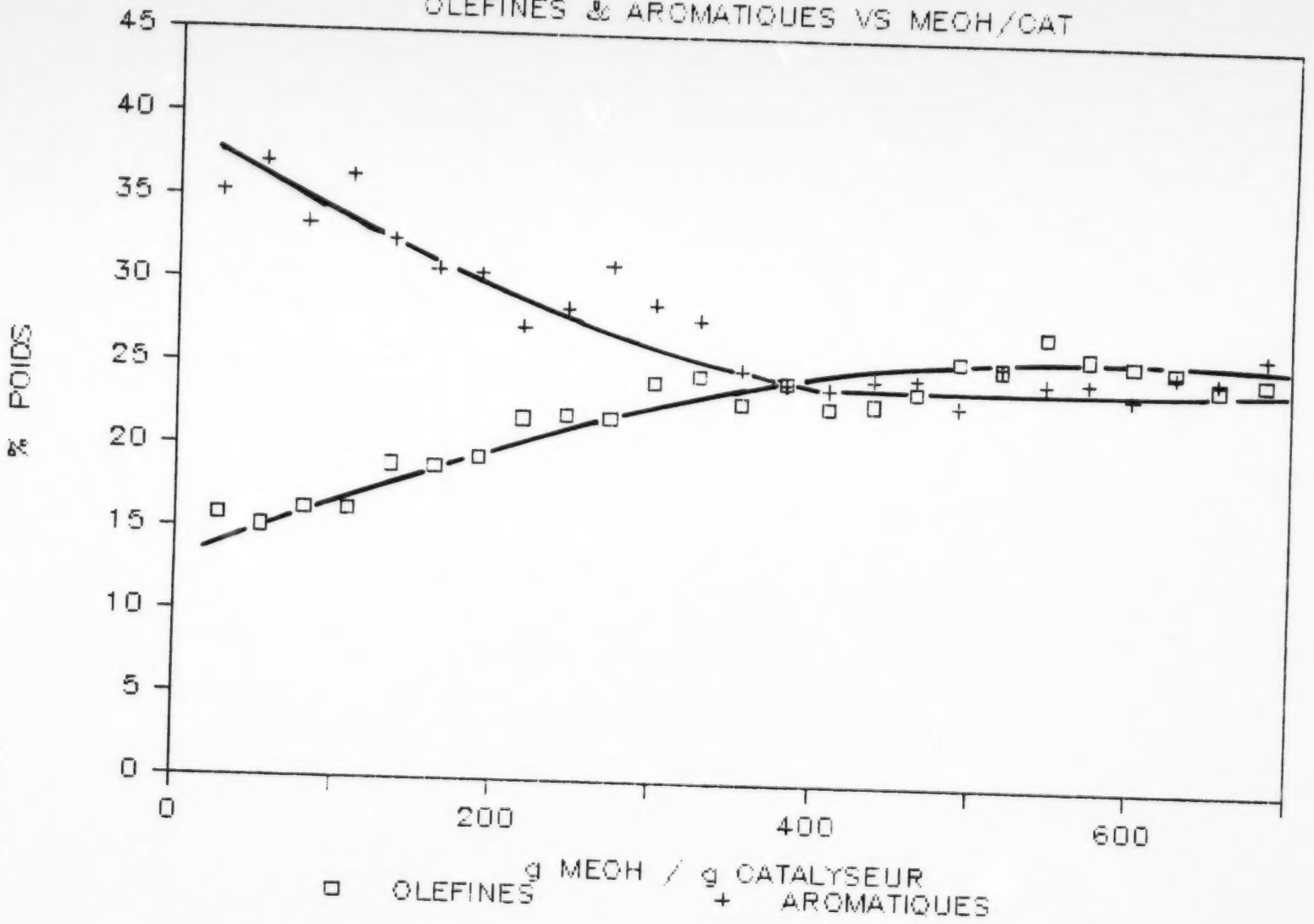
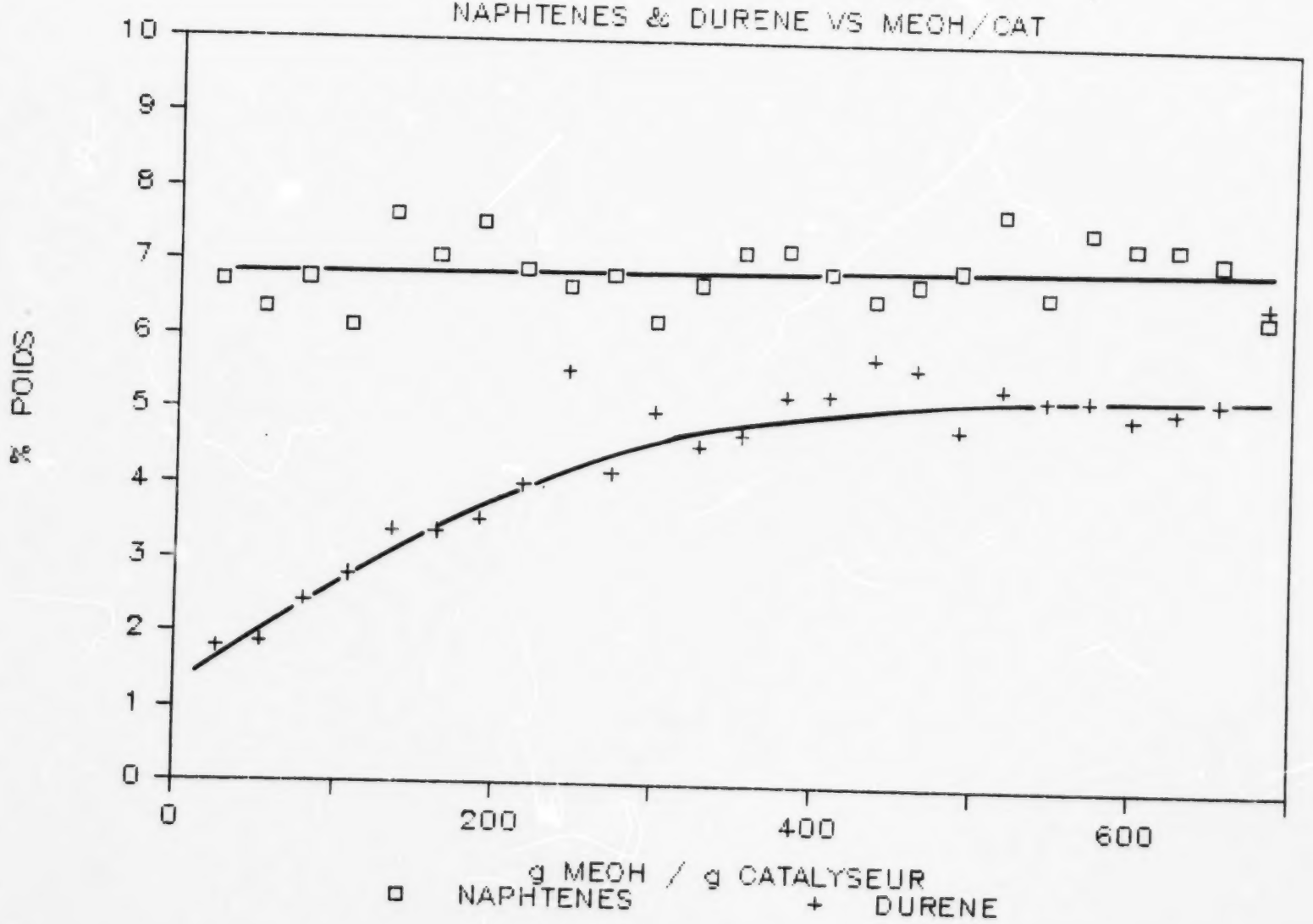


Fig. 6.8 ZMQTB4B-T-7



L'essai B-7 (ZSM-5), qui a été exécuté sous des conditions presque identiques à celles de l'essai T-7 (ZMQ-TB4B), a donné les résultats parfois similaires, parfois différents suivants:

. basée sur une conversion du méthanol de 99+%, l'activité du ZSM-5 a duré 9 jours comparée à 22 jours pour le ZMQ-TB;

. le rendement en gazoline sur des périodes significatives a été légèrement supérieur pour le ZMQ-TB (35,5%) que pour le ZSM-5 (32,8%);

. l'analyse de la gazoline produite montre que celle obtenue avec le ZMQ-TB est plus oléfinique que celle produite avec le ZSM-5;

. avec le ZSM-5, les aromatiques sont passés de 72 à 33% et les oléfines de 3,6 à 20% pour la période couvrant toute la durée de l'essai (voir figure 6.9);

. avec le ZMQ-TB, les aromatiques sont passés de 35 à 23% et les oléfines de 16 à 25% pour la période de l'essai (voir figure 6.7);

. il serait bon de noter ici que la chute des aromatiques est beaucoup plus sévère dans le cas du ZSM-5 que dans le cas du ZMQ-TB; dans ce dernier cas, les aromatiques se stabilisant autour de 24-25%;

. sous les mêmes conditions expérimentales, les bilans de masse montrent que les deux types d'essences produites ont des concentrations élevées de propane, d'iso-butane et de n-butane (voir figures 6.5 et 6.10);

. la cokéfaction du ZSM-5 est plus rapide (9 jours) et plus sévère que celle du ZMQ-TB4B (22 jours).

Fig. 6.9 ZSM5-B-7

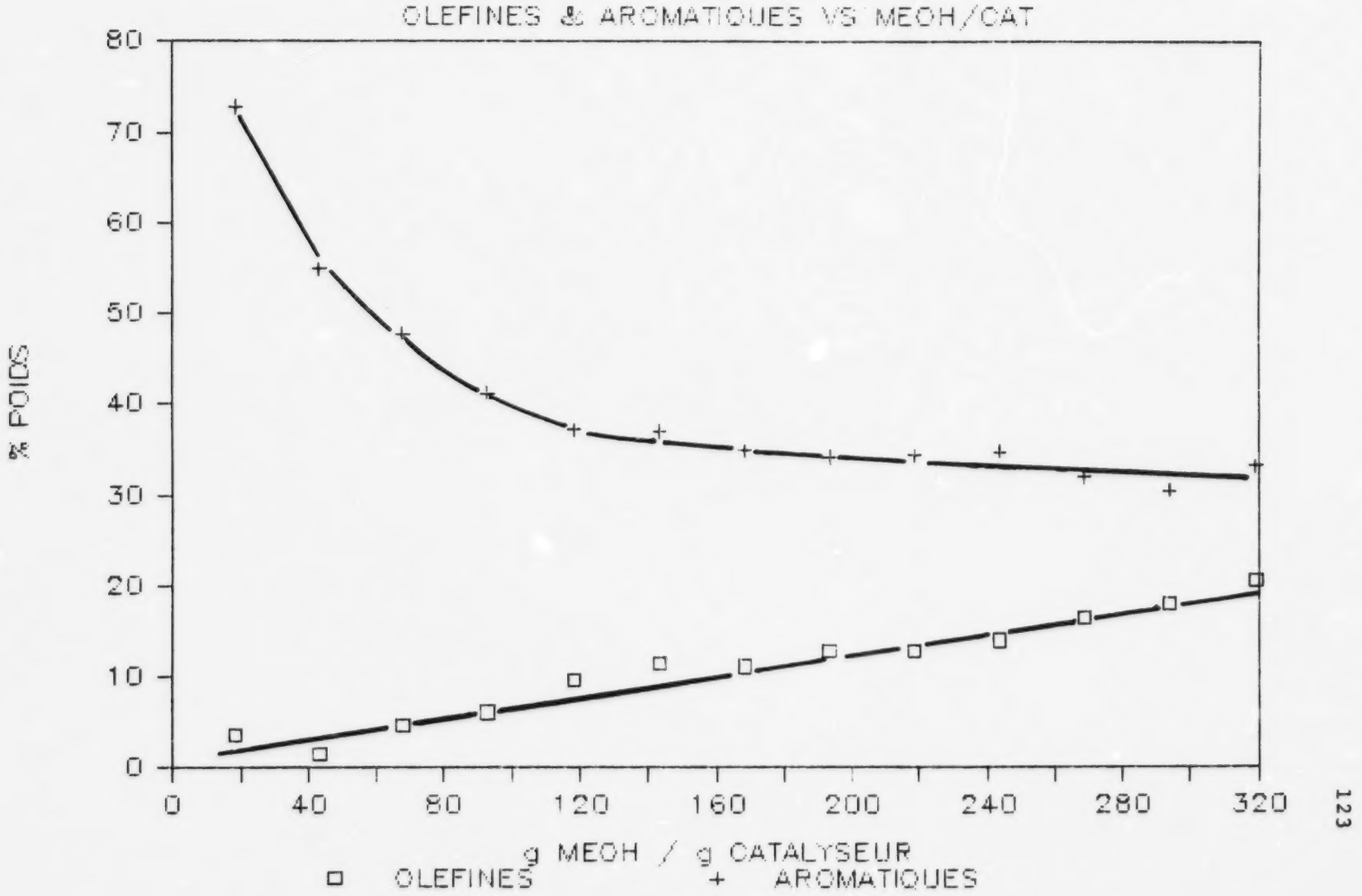
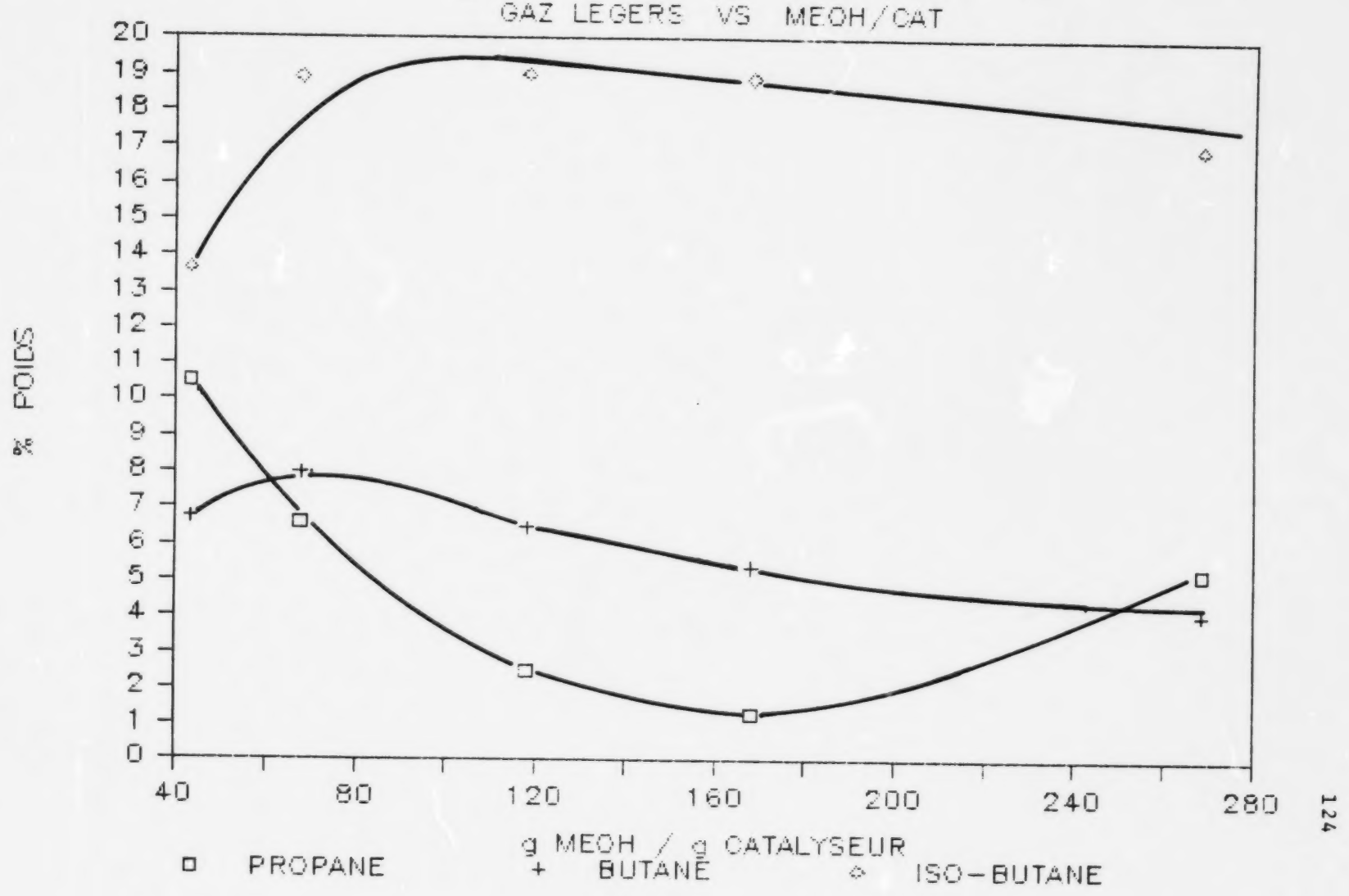


Fig. 6.10 ZSM5-B-7



7.0 CARACTÉRISATION ET TEST DE PERFORMANCE DE LA GAZOLINE BRUTE

La caractérisation détaillée de la gazoline produite durant les essais B-4, B-5, B-6, T-1, B-7 (composite) et T-7 (composite) est donnée au tableau 7.1. Cette caractérisation a été effectuée par le laboratoire central du ministère des Transports du Québec. De plus, un rapport sur un test de performance dans un moteur 1983, V-6, 3,8 litres de General Motors, effectué par la division de génie mécanique du CNRC, est présenté à l'annexe B.

Les résultats montrés au tableau 7.1 apparaissent représentatifs des marques commerciales de gazolines.

L'indice d'octane RON varie de 94,4 à 95,8 pour le ZMQ-TB et de 98,1 à 99,7 pour le ZSM-5.

Quant à l'indice d'octane MON, il varie de 82,8 à 83,5 pour le ZMQ-TB et de 83,5 à 88,2 pour le ZSM-5.

Dans les deux cas, ces quantités sont au-dessus de la norme ASTM grade 2 pour les essences sans plomb (voir annexe C).

Il est intéressant de noter ici que l'indice d'octane des échantillons ZMQ-TB4B-14 et ZMQ-TB4B-19 du tableau 7.1 sont pratiquement égaux à 94,6 et 94,4 respectivement. Ces échantillons montrent les compositions suivantes:

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU 7.1
CARACTÉRISATION DE L'ESSENCE SYNTHÉTIQUE

NO LAB.	NO CRIQ	DISTILLATION (°C)			NEUTRALISATION		INDICE D'OCTANE		POINT DE TROUBLE °C	CORROSION	MASSE SPÉCIFIQUE Kg/L	TENSION DE VAPEUR REID KPa	GOMMES mg/100 cc
		10%	50%	90%	ACIDE mg KOH/g	BASE mg KOH/g	RECHERCHE	MOTEUR					
1643-A	ZSM5-B4-1	34	123	174	0,73	0,05	99,7	88,2	- 43	1 B	0,7708	105	6,0
1651-A	ZSM5-B4-4,5	26	93	165	0,14	0,11	-	-	- 20	1 B	0,7453	122	7,4
1652-A	ZSM5-B4-6	19	86	164	0,33	0,03	-	-	- 18	1 B	0,7429	125	0,4
1653-A	ZSM5-B4-7	25	87	161	0,38	0,003	-	-	- 16	1 B	0,7427	116	0,4
1654-A	ZSM5-B4-8	21	73	190	0,39	0,01	-	-	- 16	1 B	0,7414	126	0,2
1655-A	ZSM5-B4-9	29	89	165	0,44	0,01	-	-	- 12	1 B	0,7460	90	0,5
1656-A	ZSM5-B4-10	21	91	168	0,50	0,01	-	-	- 15	1 B	0,7484	137	0,0
1662-A	ZSM5-B5-2	18	101	181	0,35	0,005	-	-	- 40	1 B	0,7560	80	0,8
1663-A	ZSM5-B5-3	24	88	170	0,51	0,01	-	-	- 12	1 B	0,7394	105	1,4
1672-A	ZSM5-B5-4	26	91	165	0,47	0,01	-	-	- 8	1 B	0,7360	132	0,6
1673-A	ZSM5-B5-5	23	86	165	0,46	0,01	-	-	- 13	1 B	0,7337	130	0,4
1674-A	ZSM5-B5-6	24	92	162	0,46	0,01	-	-	- 16	1 B	0,7383	137	0,8
1675-A	ZSM5-B5-7	27	89	179	0,34	0,01	-	-	- 17	1 B	0,7329	128	0,0
1676-A	ZSM5-B5-8	27	89	179	0,35	0,01	-	-	- 20	1 B	0,7410	118	0,4
1679-A	ZSM5-B6-3	36	120	174	0,06	0,01	-	-	<- 55	1 B	0,7801	109	3,6
1680-A	ZSM5-B6-4	42	115	173	0,07	0,01	-	-	<- 55	1 B	0,7729	83	1,0
1681-A	ZSM5-B6-5	36	93	161	0,08	0,01	-	-	<- 55	1 B	0,7492	114	0,6
1682-A	ZSM5-B6-6	30	96	166	0,07	0,01	-	-	<- 55	1 B	0,7383	123	0,2
1683-A	ZSM5-B6-7	33	94	166	0,08	0,01	-	-	<- 55	1 B	0,7371	120	0,6

TABLEAU 7.1
CARACTÉRISATION DE L'ESSENCE SYNTHÉTIQUE
(suite)

NO LAB.	NO CRIQ	DISTILLATION (°C)			NEUTRALISATION		INDICE D'OCTANE		POINT DE TROUBLE °C	CORROSION	MASSE SPÉCIFIQUE Kg/L	TENSION DE VAPEUR REID KPa	GOMMES mg/100 cc
		10%	50%	90%	ACIDE mg KOH/g	BASE mg KOH/g	RECHERCHE	MOTEUR					
1684-A	ZSM5-B6-8	35	96	168	0,09	0,01	-	-	<- 55	1 B	0,7445	108	0,4
1685-A	ZSM5-B6-9	29	93	168	0,13	0,01	-	-	- 50	1 B	0,7394	97	0,4
1686-A	ZSM5-B6-10	27	97	166	0,17	0,01	-	-	- 47	1 B	0,7510	114	0,0
1687-A	ZSM5-B6-11	25	94	178	0,31	0,01	-	-	- 29	1 B	0,7445	115	0,1
1688-A	ZSM5-B6-12	29	93	177	0,11	0,01	-	-	- 41	1 B	0,7348	114	0,2
1689-A	ZSM5-B6-13	35	94	165	0,10	0,01	-	-	- 35	1 B	0,7406	104	0,0
1690-A	ZSM5-B6-14	35	95	170	0,11	0,01	-	-	- 35	1 B	0,7421	94	1,2
1696-A	ZMQ-TB4B-1	29	115	177	0,07	0,01	-	-	<- 55	1 B	0,7679	134	1,4
1697-A	ZMQ-TB4B-2	26	106	175	0,06	0,01	-	-	<- 55	1 B	0,7605	130	1,4
1698-A	ZMQ-TB4B-3	25	104	180	0,07	0,01	-	-	<- 55	1 B	0,7609	129	0,6
1699-A	ZMQ-TB4B-4	29	104	170	0,06	0,01	-	-	<- 55	1 A	0,7540	130	0,2
1700-A	ZMQ-TB4B-5	25	106	178	0,09	0,01	-	-	<- 55	1 A	0,7576	134	0,4
1701-A	ZMQ-TB4B-6	24	104	177	0,07	0,01	-	-	<- 55	1 A	0,7572	141	1,0
1702-A	ZMQ-TB4B-7	32	103	175	0,08	0,01	-	-	<- 55	1 A	0,7524	132	0,6
1703-A	ZMQ-TB4B-8	25	95	173	0,09	0,01	-	-	<- 55	1 A	0,7520	123	0,8
1704-A	ZMQ-TB4B-9	16	82	178	0,11	0,01	-	-	<- 55	1 A	0,7406	153	1,0
1705-A	ZMQ-TB4B-10	20	86	176	0,11	0,01	-	-	<- 55	1 A	0,7429	143	0,2
1708-A	ZMQ-TB4B-11	28	83	177	0,13	0,01	-	-	- 41	1 A	0,7457	123	0
1709-A	ZMQ-TB4B-12	20	87	176	0,15	0,01	-	-	- 36	1 A	0,7421	112	0

TABLEAU 7.1
CARACTÉRISATION DE L'ESSENCE SYNTHÉTIQUE
(suite)

NO LAB.	NO CRIQ	DISTILLATION (°C)			NEUTRALISATION		INDICE D'OCTANE		POINT DE TROUBLE °C	CORROSION	MASSE SPÉCIFIQUE Kg/L	TENSION DE VAPEUR REID KPa	GOMMES mg/100 cc
		10%	50%	90%	ACIDE mg KOH/g	BASE mg KOH/g	RECHERCHE	MOTEUR					
1710-A	ZMQ-TB4B-13	24	85	172	0,14	0	-	-	- 37	1 A	0,7508	108	0
1711-A	ZMQ-TB4B-14	37	92	166	0,04	0,01	94,6	82,8	- 50	1 A	0,7341	86	0
1712-A	ZMQ-TB4B-15	39	91	160	0,03	0,01	94,6	82,8	- 50	1 A	0,7284	67	0
1713-A	ZMQ-TB4B-16	39	92	170	0,04	0,01	-	-	- 55	1 A	0,7316	105	0
1714-A	ZMQ-TB4B-17	34	93	169	0,05	0,01	-	-	- 41	1 A	0,7384	107	0
1715-A	ZMQ-TB4B-18	38	93	173	0,06	0,01	94,6	83,1	- 55	1 A	0,7343	96	0
1716-A	ZMQ-TB4B-19	32	90	162	0,05	0,01	94,4	83,4	- 50	1 A	0,7348	102	0
1717-A	ZMQ-TB4B-20	27	92	169	0,08	0,01	-	-	- 47	1 A	0,7390	101	0
CE-165 84	ZSM5-B7	28	103	172	0,18	0,03	98,1	86,6	- 37	1 A	0,7646	102	1,4
CE-164 84	ZMQ-TB4B-7	31	90	162	0,16	0,06	95,8	83,5	- 40	1 A	0,7480	96	0,4

1. 1696-A à 1717-A: Essai T-1

2. CE-165-84: Essai B-7 (composite)

3. CE-164-84: Essai T-7 (composite)

	RON	OLÉFINES	AROMATIQUES
Test no 14	94,6	32,67%	20,60%
Test no 19	94,4	27,04%	23,39%

Il semble donc que la haute teneur en oléfines contrebalance la baisse de l'indice d'octane qui devrait survenir due au faible contenu en aromatiques.

Un pourcentage élevé d'oléfines dans le ZMQ-TB augmente le potentiel de formation de gomme dû à leur réactivité chimique. Parmi les solutions possibles, on note l'ajout d'un anti-oxydant aussitôt que la gazoline est produite ou un traitement à l'hydrogène.

La tension de vapeur (100 kPa) est très élevée et excède le grade d'hiver (94-99 kPa) de la Canadian National Standard.

Même s'il était déjà connu que le ZMQ-TB avait produit une gazoline plus olifinique que le ZSM-5, un échantillon composite de l'essai T-7 a été testé dans un moteur 1983, V-6, 3,8 litres de General Motors (voir annexe B) au CNRC.

Les performances du moteur fonctionnant avec l'essence obtenu avec le ZMQ-TB sont, telles que mentionnées au rapport, satisfaisantes. Torque, Brake Horsepower, tension de vapeur, profil de distillation sont autant de caractéristiques se comparant avantageusement avec les standards.

L'échantillon testé a été entreposé durant environ 3 mois au CRIQ avant l'essai ce qui n'avantage pas son côté stabilité à l'oxydation et son indice d'octane moteur. Cependant le Tableau 7.1 montre pour l'essence brute fraichement produite, un indice d'octane moteur (MON) de 83,5, ce qui est supérieur à la norme de 82.0.

CONCLUSIONS

Ce projet nous a permis de mettre au point un nouveau catalyseur, le ZMQ-TB, et nous a permis d'acquérir une expérience hautement valable au niveau du design, du montage, de l'automatisation, du fonctionnement de l'unité de développement de procédé d'une part, et de la mise au point des procédures d'analyses d'autre part.

Suite aux nombreux essais effectués, l'analyse des résultats montre que:

- basée sur une conversion du méthanol de 99+%, l'activité du ZSM-5 fabriqué au CRIQ a duré 9 jours comparée à 22 jours pour le ZMQ-TB;

- le rendement en gazoline sur des périodes significatives a été légèrement supérieur pour le ZMQ-TB (35,5%) que pour le ZSM-5% (32,8%);

- l'analyse de la gasoline produite montre que celle obtenue avec le ZMQ-TB est plus oléfinique que celle produite avec le ZSM-5;

- avec le ZSM-5, les aromatiques sont passés de 72 à 33% et les oléfines de 3,6 à 20% pour la période couvrant toute la durée de l'essai;

- avec le ZMQ-TB, les aromatiques sont passés de 35 à 23% et les oléfines de 16 à 25% pour la période de l'essai;

- il serait bon de noter ici que la chute des aromatiques est beaucoup plus sévère dans le cas du ZSM-5 que dans le cas du ZMQ-TB; dans ce dernier cas, les aromatiques se stabilisent autour de 24-25%;

- sous les mêmes conditions expérimentales, les bilans de masse montrent que les deux types d'essences produites ont des concentrations élevées de propane, d'iso-butane et de n-butane;

- la cokéfaction du ZSM-5 est plus rapide (9 jours) et plus sévère que celle du ZMQ-TB4B (22 jours);

- Si l'on tient compte des alkylates fabriqués catalytiquement à partir d'isobutane et des oléfines C_2-C_4, les hydrocarbures C_4^+ augmenteraient en moyenne 94% en poids par rapport aux hydrocarbures totaux produits. Le taux de rendement en hydrocarbures C_4^+ deviendrait alors 37-38% en poids par rapport à la charge totale de méthanol.

- les tests d'évaluation d'un échantillon composite de 22 litres bruts réalisés dans un moteur à six cylindres GM au laboratoire du CNRC à Ottawa ont démontré que l'essence possède les caractéristiques d'une essence conventionnelle sans plomb.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

RECOMMANDATIONS

Face à la situation économique actuelle et au marché de la gasoline, il est évident que la conversion catalytique du méthanol en essence n'est pas très attrayante. Cependant, il faut garder à l'esprit que le ZMQ-TB est maintenant disponible et représente une alternative stratégique pour les gouvernements et l'industrie pour assurer la stabilité de l'approvisionnement de gasoline.

La prochaine étape vers une application industrielle de ce nouveau catalyseur devrait être une étude technico-économique pour la conversion du méthanol en gazoline. De plus d'autres applications comme la production d'oléfines et d'autres hydrocarbures devraient être aussi considérées dans le cadre de la continuation des travaux.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

BIBLIOGRAPHIE

1 Methanol technology and application in motor fuels, J.K. Paul Editor, Noyes Data Corporation, 1978.

2 Manuel d'instruction des voitures neuves de G.M., 1984.

3 Synfuel McGraw Hill Publ., November 1983.

4 Sernagiotto, Gazz. Chim. Ital. 44 (1), 587, 1914.

5 D.E. Pearson, J. Chem. Soc. Chem. Comm, 397, 1974.

6 A.V. Grosse and J.C. Snyder, U.S. Patent 2 492 984, 1950.

7 F.S. Fawcett and B.W. Howk, U.S. Patent 2 744 151.

8 M.J. Mallox, U.S. Patent 3 036 134, 1962.

9 P.B. Venuto and P.S. Landis, Advances in Catalysis, 18, 303, 1968.

10 E.A. Swabb and B.C. Gates, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, 11, 540, 1972.

11 W. Zatorski et al., Acta Phy, et Chem., Hungaria, 24, 347, 1978.

12 M.S. Spencer et T.V. Wittam, Acta Phy. et Chem., Hungaria, 24, 307, 1978.

13 C. Naccache and Y. Ben Taarit, Recent Developments in Catalysis by Zeolites, Proc. Int. Conf. Zeolites 5th, Heyden Publ. London.

14 D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Wiley, New York, 1974.

15 Kh. M. Minachev, Application of Zeolites in Catalysis, (G.K. Boreshov et Kh, M. Minachev, eds.), Akadémiai Kiado, Budapest, 1979.

16 S.L. Meisel, J.P. McCallough, C.H. Lechthaler and P.B. Weisz, Chemtech, 6, 86 , 197[illegible].

17 R.M. Barrer, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, 1978.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

18 R. Highfield, New Scientist, April 19, 1984.

19 S.L. Meisel, J.P. McCullough, C.H. Lechthaler and P.B. Weisz, Chemtech, 6, 86, 1976,

20 R.W. Grose, E.M. Flanigen, U.S. Patent 4 061 724, 1977.

21 M. Klotz, U.S. Patent, U.S. Patent 4 269 813, 1981.

22 L. Marosi, J. Stabenow and M. Scharzmann, Offenlegungsschrigt 2 831 611, 1980.

23 L. Marosi, J. Stabenow and M. Schwarzmann, Offenlegungsschrigt 2 831 630, 1980.

24 L. Marosi, J. Stabenow and M. Schwarzmann, Offenlegungsschrigt 2 830 787, 1980.

25a H.W. Kouwenhoven and L. Schaper, Offenlegungsschrigt 2 755 770, 1978.

25b H.W. Kouwenhoven and W.H. Stork, U.S. Patent 4 208 305, 1980.

26 M. Taramasso et al., U.S. Patent 4 410 501, 1983.

27a S.T. Wilson, B.M. Lok and E.M. Flanigen, U.S. Patent 4 320 440, 1982.

27b S.T. Wilson et al., J. Am. Chem. Soc. 104, 1146, 1982.

28 E.M. Flanigen et al., Nature 271, 512, 1978.

29 P.B. Weisz and V.J. Frilette, J. Phys. Chem. 64, 382, 1960.

30 W.O. Haag, P.G. Rodewald, and P.B. Weisz, Catalytic Production of Aromatics and Olefins from Plant Materials, 180th ACS National Meeting, 1980.

31 M. Risi et B. Descamps, Fabrication et utilisation du méthanol de bois, Direction générale de l'énergie, Québec.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

32 S.B. Kulkarni et al., Zeolites 2, 313, 1982.

33 E.G. Derouane, S. Detremmerie, Z. Gabelica and M. Blow, Appl. Catal. 1, 201, 1981.

34 E.G. Derouane, Catalysis by Zeolites pp. 5-18, (B. Imelik et al., eds), Elsevier, 1980

35 J.B. Nagy, Z. Gabelica, E.G. Derouane in Press.

36 J.B. Nagy et al., Chem. Lett. 2003-2006, 1982.

37 J. Gabelica, G. Devras and J.B. Nagy, Catalysis in the Energy Scene, Kaliaguine and Nahgedi, Elseview Publ. 1984, pp. 113-121.

38 C.D. Chang, W.H. Lang, and R.L. Smith, J. Catal., 56, 169 (1979).

39 C.D. Chang. J.C.W. Kuo, W.H. Lang, S.M. Jacob, J.J. Wise and A.J. Silvestri, Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 17, 255, 1978.

40 S. Yurchak, S.E. Voltz and J.P. Warner, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 18, 523, 1979.

41 S.E. Voltz et al. Development Studies on Conversion of Methanol and Related Oxygenates to Gazoline, Final Report MTIS FE-1773-35.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

ANNEXE A

Bilan de masse et distribution des produits

Essais nos: B-7 ZSM-5

T-1 ZMQ-TB

T-6 ZMQ-TB

T-7 ZMQ-TB

CRIQ

A.1

CATALYSEUR	ZSM5 B-7				
NO. DE L'ESSAI	1	2	4	6	10
NOMBRE D'HEURE	48	72	120	168	264
BILAN DE MASSE					
HYDROCARBURES TOTAUX	33.300	36.743	36.450	36.530	39.510
EAU	54.400	54.620	55.300	55.090	56.210
DME	0.000	0.000	0.000	0.010	0.280
METHANOL	0.013	0.020	0.034	0.050	1.840
ACETONE	0.030	0.050	0.080	0.100	0.110
TPA	0.010	0.010	0.050	0.010	0.000
HYDROGENE	0.470	0.030	0.020	0.010	0.020
CO	0.780	0.630	0.260	0.230	0.230
CO2	0.160	0.160	0.070	0.020	0.010
TOTAL	89.163	92.263	92.264	92.050	98.210
DISTRIBUTION DES PRODUITS					
METHANE	3.280	2.690	1.084	0.724	0.772
ETHANE	2.354	1.913	0.705	0.339	0.603
ETHYLENE	0.013	0.024	0.032	0.036	0.449
N-PROPANE	10.527	6.570	2.462	1.306	5.205
PROPENE	0.037	0.080	0.085	0.101	0.535
N-BUTANE	6.758	7.974	6.475	5.398	4.098
ISO-BUTANE	13.657	18.917	19.002	18.919	17.041
BUTENE	0.088	0.169	0.461	0.638	1.130
DIMETHYL ACETYLENE	0.000	0.011	0.046	0.062	0.085
BUTADIENE	0.047	0.123	0.419	0.191	1.304
TOTAL C4-	36.761	38.471	30.771	27.714	31.222
N-PENTANE	2.119	2.195	2.224	1.763	1.845
ISO-PENTANE	8.313	10.092	10.155	10.943	11.250
C-PENTANE	0.335	0.362	0.314	0.218	0.161
METHYL-BUTENE	0.156	0.261	0.832	1.198	1.744
DIMETHYL PROPANE	0.025	0.040	0.005	0.166	0.000
PENTYNE 1	0.000	0.075	0.258	0.350	0.007
PENTADIENE	0.046	0.025	0.047	0.055	0.071
CYCLOPENTENE	0.000	0.000	0.011	0.015	0.034
PENTENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.512
ISOPRENE	0.000	0.000	0.003	0.000	0.006
TOTAL C5	10.994	13.050	13.849	14.608	15.630
N-HEXANE	0.428	0.000	0.000	0.000	0.000
ISO-HEXANE	4.217	5.031	7.218	8.644	8.009
C-HEXANE	0.024	0.026	0.035	0.032	0.023
C6-OLEFINE	0.060	0.754	1.364	1.622	1.859
METHYL CYCLOPENTANE	0.778	0.979	1.206	1.129	0.857
DIMETHYL BUTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL C6	5.507	6.790	9.823	11.427	10.748
N-HEPTANE	0.060	0.000	0.014	0.187	0.138
ISO-HEPTANE	1.104	1.559	1.482	1.800	1.838
C-HEPTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C7-OLEFINE	0.227	0.303	2.474	3.245	4.042
DIMETHYL CYCLOPENTANE	0.476	0.613	1.250	1.704	1.162
HEPTENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ETHYL CYCLOPENTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
METHYL CYCLOHEXANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL C7	1.867	2.475	5.220	6.936	7.180
N-OCTANE	0.000	0.000	0.000	0.192	0.212
ISO-OCTANE	0.219	0.163	0.810	0.989	1.125
C8-OLEFINE	0.325	0.916	1.523	1.380	1.751
C8-NAPHTENE	0.166	0.089	0.273	0.829	0.979
TOTAL C8	0.710	1.168	2.606	3.390	4.067
N-NONANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007
ISO-NONANE	0.043	0.053	0.176	0.358	0.459
C9-PARAFFINE	0.008	0.034	0.102	0.116	0.154
C9-OLEFINE	0.014	0.188	0.738	0.766	1.018
C9-NAPHTENE	0.029	0.102	0.354	0.381	1.052
TOTAL C9	0.094	0.377	1.370	1.621	2.690
N-DECANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ISO-DECANE	0.296	0.249	0.232	0.144	0.148
C10-PARAFFINE	0.028	0.117	0.142	0.144	0.186
C10-OLEFINE	0.000	0.228	0.232	0.318	0.278
C10-NAPHTENE	0.196	0.129	0.033	0.095	0.106

CRIQ

TOTAL C10	0.520	0.723	0.639	0.701	0.718
N-UNDECANE	0.249	0.043	0.044	0.037	0.000
ISO-UNDECANE	0.000	0.012	0.047	0.039	0.059
C11-OLEFINE	0.049	0.311	0.176	0.114	0.032
C11-PARAFFINE	0.392	0.593	0.499	0.425	0.423
TOTAL C11	0.690	0.959	0.766	0.615	0.514
N-DODECANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C12-PARAFFINE	1.168	0.482	0.549	0.514	0.213
C12-OLEFINE	0.047	0.046	0.023	0.007	0.068
TOTAL C12	1.215	0.528	0.572	0.521	0.281
C13-OLEFINE	0.170	0.123	0.106	0.116	0.086
TOTAL C13	0.170	0.123	0.106	0.116	0.086
AROMATIQUES					
BENZENE	1.414	0.923	0.502	0.384	0.232
TOLUENE	8.291	5.971	3.734	2.785	1.883
ETHYL BENZENE	1.374	1.170	0.944	0.768	0.525
O-XYLENE	2.491	2.147	1.798	1.531	1.219
M-XYLENE	9.557	9.025	7.554	6.032	4.510
P-XYLENE	2.167	1.231	1.239	1.452	1.227
O-ETHYL TOLUENE	0.000	0.000	0.004	0.006	0.006
M-ETHYL TOLUENE	4.676	4.789	4.882	4.573	2.784
P-ETHYL TOLUENE	2.280	2.316	2.635	2.664	1.750
TRIMETHYL BENZENE (1,2,3)	0.113	0.000	0.000	0.000	0.000
TRIMETHYL BENZENE (1,2,4)	3.040	4.038	3.619	4.097	4.166
TRIMETHYL BENZENE (1,3,5)	0.264	0.129	0.000	0.052	0.048
TETRAMETHYL BENZENE (1,2,4,5)	2.320	2.144	3.270	4.415	6.365
TETRAMETHYL BENZENE (1,2,3,5)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
N-PROPYL BENZENE	0.428	0.000	0.000	0.000	0.000
ISO-PROPYL BENZENE	0.133	0.001	0.014	0.059	0.034
N-BUTYL BENZENE	0.259	0.000	0.340	0.347	0.230
ISO-BUTYL BENZENE	0.000	0.058	0.041	0.036	0.042
TER-BUTYL BENZENE	0.000	0.000	0.011	0.014	0.026
METHYL N-PROPYL BENZENE	1.024	0.964	0.000	0.000	0.000
METHYL ISO-PROPYL BENZENE	0.014	0.000	0.124	0.110	0.068
DIETHYL BENZENE	0.067	0.187	0.129	0.119	0.051
DIMETHYL ETHYL BENZENE	0.576	0.489	0.256	0.211	0.119
TRIETHYL BENZENE	0.097	0.087	0.070	0.052	0.041
METHYL BUTYL BENZENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C9-AROMATIQUE	0.000	0.000	0.055	0.000	0.000
C10-AROMATIQUE	0.256	0.070	1.059	1.157	0.861
C11-AROMATIQUE	0.593	0.560	0.443	0.462	0.291
PENTYL BENZENE	0.000	0.000	0.014	0.014	0.012
TER-BUTYL METHYL BENZENE	0.042	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL AROMATIQUE	41.476	36.299	32.737	31.340	26.496
TOTAL C5+	63.238	61.488	68.002	71.160	68.410
% AROMATIQUES DANS C5+	65.580	57.400	48.218	44.040	38.725
% OLEFINES DANS C5+	1.736	5.250	11.460	13.150	16.874
% OLEFINES DANS HYDROCARBURES	1.283	3.633	8.839	10.387	15.047

CRIQ

CATALYSEUR ZMQTB4B T-1

NO. DE L'ESSAI	1	3	5	7	10	11	14	16	19	22	23
NOMBRE D'HEURE	47	95	143	191	263	287	359	407	479	551	575
BILAN DE MASSE											
HYDROCARBURES TOTAUX	38.950	38.510	38.310	39.410	39.070	38.310	43.080	41.660	41.350	37.020	38.140
EAU	56.570	55.400	55.030	55.390	55.230	55.810	56.000	56.180	56.550	55.620	56.210
DME	0.000	0.010	0.010	0.010	0.000	0.000	0.010	0.020	0.010	0.040	0.020
METHANOL	0.040	0.040	0.050	0.050	0.050	0.060	0.080	0.070	0.100	0.450	0.270
ACETONE	0.090	0.040	0.100	0.100	0.100	0.110	0.110	0.110	0.130	0.170	0.010
TPA	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.010	0.000	0.010	0.010	0.000	0.000
HYDROGENE	0.060	0.070	0.050	0.070	0.030	0.030	0.050	0.050	0.050	0.070	0.050
CO	0.570	0.700	0.690	0.830	0.440	0.430	0.580	0.630	0.630	1.070	0.660
CO2	0.190	0.110	0.120	0.140	0.050	0.050	0.060	0.050	0.080	0.110	0.060
TOTAL	96.480	94.890	94.370	96.010	94.980	94.810	99.970	98.780	98.910	94.550	95.420
DISTRIBUTION DES PRODUITS											
METHANE	2.090	2.050	2.050	1.810	1.146	1.580	0.910	0.840	0.920	1.610	0.680
ETHANE	1.760	1.690	1.400	1.230	0.691	1.040	0.410	0.360	0.390	0.850	0.390
ETHYLENE	0.290	0.450	0.180	0.290	0.162	0.560	1.010	0.490	0.530	1.670	0.580
N-PROPANE	10.430	9.300	8.880	8.710	6.328	5.440	5.280	3.850	4.050	5.620	4.500
PROPENE	0.370	0.430	0.330	0.410	0.490	0.800	0.920	0.870	0.640	1.490	0.780
N-BUTANE	5.880	5.870	5.930	5.450	4.819	4.450	2.940	2.500	2.900	3.210	3.370
ISO-BUTANE	14.330	15.360	15.860	16.220	16.134	15.900	15.120	13.900	14.020	12.450	15.570
BUTENE	1.030	1.150	0.980	0.910	1.003	1.100	2.260	2.510	1.920	2.600	1.720
DIMETHYL ACETYLENE	0.070	0.070	0.070	0.080	0.092	0.090	0.220	0.250	0.200	0.140	0.160
BUTADIENE	0.510	0.580	0.580	0.940	0.557	1.180	2.460	2.510	1.870	2.860	1.700
TOTAL C4-	36.760	36.950	36.260	36.050	31.422	32.140	31.530	28.080	27.440	32.500	29.450
N-PENTANE	1.860	1.050	1.930	1.880	1.745	1.670	1.050	0.970	1.180	1.120	1.320
ISO-PENTANE	7.900	8.180	8.750	9.300	10.353	10.710	8.920	8.620	9.630	8.490	10.270
C-PENTANE	0.800	0.800	0.680	0.600	0.425	0.400	0.250	0.270	0.000	0.460	0.270
METHYL-BUTENE	0.470	0.520	1.580	1.760	1.708	1.660	4.510	4.910	3.790	4.180	3.310
DIMETHYL PROPANE	0.220	0.260	0.220	0.000	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
PENTYNE 1	0.050	0.005	0.005	0.000	0.006	0.010	0.020	0.020	0.020	0.010	0.010
PENTADIENE	0.500	0.530	0.480	0.540	0.588	0.490	1.430	1.560	1.220	1.140	1.050
CYCLOPENTENE	0.020	0.020	0.020	0.020	0.017	0.020	0.060	0.060	0.050	0.050	0.040
PENTENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ISOPRENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.010	0.010	0.000	0.040
TOTAL C5	11.820	11.365	13.665	14.100	14.848	14.960	16.250	16.420	15.900	15.450	16.310
N-HEXANE	0.530	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ISO-HEXANE	3.580	4.110	4.470	5.230	7.004	7.460	6.610	7.150	7.900	6.050	8.040
C-HEXANE	0.040	0.040	0.040	0.040	0.033	0.031	0.030	0.030	0.030	0.030	0.020
C6-OLEFINE	1.170	1.820	1.710	1.890	1.966	1.830	3.870	4.180	3.490	3.250	3.120
METHYL CYCLOPENTANE	2.100	2.110	1.850	1.820	1.606	1.510	1.360	1.450	1.430	1.480	1.520
DIMETHYL BUTANE	0.260	0.290	0.350	0.400	0.000	0.052	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL C6	7.680	8.370	8.420	9.380	10.609	10.883	11.870	12.810	12.850	10.810	12.700
N-HEPTANE	0.040	0.040	0.040	0.000	0.157	0.000	0.150	0.150	0.163	0.130	0.180
ISO-HEPTANE	1.390	1.720	1.824	2.070	1.523	1.553	2.080	2.220	2.351	1.540	4.050
C-HEPTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.151	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C7-OLEFINE	0.000	0.000	0.780	1.240	3.097	3.250	5.790	6.300	5.740	5.120	2.290
DIMETHYL CYCLOPENTANE	1.300	1.310	1.190	1.210	1.565	1.120	1.510	1.300	1.310	0.760	1.370
HEPTENE	0.940	1.310	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ETHYL CYCLOPENTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.310	0.310	0.270	0.350
METHYL CYCLOHEXANE	0.000	0.000	0.000	0.330	0.000	0.370	0.390	0.420	0.440	0.340	0.470
TOTAL C7	3.670	4.380	3.834	4.850	6.342	6.444	9.920	10.700	10.314	8.160	8.710
N-OCTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.200	0.190	0.340	0.370	0.340	0.290	0.300
ISO-OCTANE	0.470	0.560	0.540	0.590	0.922	0.900	1.570	1.660	1.960	1.060	1.110
C8-OLEFINE	1.300	1.350	1.500	1.900	1.679	1.290	3.810	4.143	2.980	3.380	2.950
C8-NAPHTENE	0.530	0.430	0.340	0.640	0.737	0.750	1.190	2.050	1.410	1.190	1.270
TOTAL C8	2.300	2.340	2.380	3.130	3.538	3.130	6.910	8.223	6.690	5.920	5.630
N-NONANE	0.010	0.010	0.010	0.000	0.000	0.000	0.020	0.020	0.020	0.020	0.010
ISO-NONANE	0.200	0.240	0.230	0.330	0.466	0.340	0.580	0.610	0.630	0.640	0.570
C9-PARAFFINE	0.080	0.080	0.060	0.050	0.092	0.090	0.230	0.120	0.240	0.190	0.200
C9-OLEFINE	0.600	0.710	0.670	0.640	0.932	0.780	2.270	2.470	2.090	1.660	1.660
C9-NAPHTENE	0.160	0.240	0.330	0.180	0.360	0.330	1.940	1.450	1.650	1.670	1.430
TOTAL C9	1.050	1.280	1.300	1.200	1.850	1.540	5.040	4.670	4.630	4.180	3.870
N-DECANE	0.000	0.000	0.010	0.000	0.000	0.000	0.010	0.020	0.010	0.030	0.010
ISO-DECANE	0.480	0.410	0.374	0.460	0.272	0.250	0.240	0.390	0.270	0.360	0.290
C10-PARAFFINE	0.140	0.160	0.130	0.150	0.189	0.190	0.300	0.350	0.340	0.330	0.270
C10-OLEFINE	0.340	0.310	0.280	0.310	0.301	0.331	0.460	0.560	0.430	0.410	0.390
C10-NAPHTENE	0.100	0.100	0.110	0.160	0.055	0.040	0.160	0.220	0.090	0.150	0.070

TOTAL C10	1.060	0.980	0.904	1.080	0.817	0.811	1.170	1.540	1.140	1.280	1.030
N-UNDECANE	0.090	0.090	0.090	0.074	0.000	0.000	0.040	0.040	0.050	0.060	0.050
ISO-UNDECANE	0.020	0.010	0.020	0.024	0.123	0.100	0.050	0.050	0.040	0.040	0.040
C11-OLEFINE	0.610	0.430	0.430	0.340	0.330	0.340	0.143	0.090	0.140	0.220	0.170
C11-PARAFFINE	0.840	0.770	0.750	0.680	0.537	0.471	0.490	0.540	0.470	0.480	0.490
TOTAL C11	1.560	1.300	1.290	1.118	0.990	0.911	0.723	0.720	0.700	0.800	0.750
N-DODECANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C12-PARAFFINE	0.570	0.500	0.420	0.350	0.493	0.510	0.140	0.140	0.380	0.450	0.440
C12-OLEFINE	0.080	0.060	0.050	0.040	0.008	0.070	0.020	0.010	0.000	0.030	0.000
TOTAL C12	0.650	0.560	0.470	0.390	0.501	0.580	0.160	0.150	0.380	0.480	0.440
C13-OLEFINE	0.240	0.150	0.150	0.140	0.111	0.120	0.070	0.050	0.062	0.080	0.080
TOTAL C13	0.240	0.150	0.150	0.140	0.111	0.120	0.070	0.050	0.062	0.080	0.080
AROMATIQUES											
BENZENE	0.890	0.840	0.741	0.590	0.410	0.400	0.300	0.350	0.250	0.350	0.210
TOLUENE	4.940	4.610	4.250	3.460	2.552	2.520	1.330	1.330	1.470	2.000	1.650
ETHYL BENZENE	1.110	1.020	0.920	0.770	0.634	0.620	0.360	0.360	0.410	0.480	0.470
O-XYLENE	1.850	1.784	1.790	1.580	1.393	1.380	0.810	0.810	0.950	1.190	1.110
M-XYLENE	7.190	6.990	6.910	6.030	5.241	5.150	3.030	2.960	3.460	4.180	4.140
P-XYLENE	1.190	1.123	1.153	1.140	1.062	1.090	0.850	0.910	0.980	1.020	1.080
O-ETHYL TOLUENE	0.010	0.010	0.002	0.010	0.007	0.010	0.010	0.020	0.010	0.020	0.012
M-ETHYL TOLUENE	4.900	4.610	4.350	3.900	3.651	3.500	2.210	2.230	2.560	2.670	3.230
P-ETHYL TOLUENE	2.350	2.210	2.090	1.910	1.802	1.720	1.200	1.230	1.340	1.380	1.730
TRIMETHYL BENZENE (1,2,3)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.010	0.003	0.010	0.003
TRIMETHYL BENZENE (1,2,4)	3.160	3.125	3.470	3.560	4.122	4.230	2.460	2.540	3.220	3.420	3.850
TRIMETHYL BENZENE (1,3,5)	0.250	0.151	0.130	0.090	0.064	0.060	0.040	0.070	0.060	0.130	0.070
TETRAMETHYL BENZENE (1,2,4,5)	1.020	1.330	1.870	2.240	4.091	4.670	1.950	1.980	3.190	3.270	3.421
TETRAMETHYL BENZENE (1,2,3,5)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.010	0.010	0.020	0.010
N-PROPYL BENZENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.060	0.040	0.040	0.040
ISO-PROPYL BENZENE	0.020	0.020	0.020	0.020	0.012	0.010	0.030	0.040	0.040	0.040	0.020
N-BUTYL BENZENE	0.000	0.000	0.293	0.280	0.261	0.230	0.210	0.000	0.220	0.220	0.260
ISO-BUTYL BENZENE	0.080	0.080	0.080	0.080	0.000	0.060	0.090	0.100	0.090	0.090	0.070
TER-BUTYL BENZENE	0.020	0.000	0.020	0.020	0.025	0.030	0.070	0.070	0.050	0.060	0.040
METHYL N-PROPYL BENZENE	1.420	1.360	1.400	1.310	0.006	0.180	0.780	0.780	0.130	0.120	0.110
METHYL ISO-PROPYL BENZENE	0.000	0.000	0.000	0.020	0.179	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
DIETHYL BENZENE	0.310	0.290	0.320	0.330	0.313	0.253	0.120	0.110	0.150	0.180	0.173
DIMETHYL ETHYL BENZENE	0.380	0.312	0.320	0.260	0.184	0.210	0.103	0.110	0.080	0.150	0.084
TRIETHYL BENZENE	0.000	0.110	0.100	0.080	0.061	0.050	0.030	0.030	0.034	0.050	0.043
METHYL BUTYL BENZENE	0.040	0.030	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C9-AROMATIQUE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040	0.070	0.000	0.060	0.000
C10-AROMATIQUE	0.170	0.140	0.140	0.101	1.388	1.330	0.050	0.040	0.964	1.020	1.180
C11-AROMATIQUE	0.760	0.740	0.780	0.671	0.345	0.400	0.210	0.320	0.260	0.300	0.280
PENTYL BENZENE	0.010	0.020	0.020	0.020	0.017	0.000	0.020	0.010	0.010	0.010	0.020
TER-BUTYL METHYL BENZENE	0.005	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL AROMATIQUE	32.075	30.915	31.169	28.472	27.820	28.103	16.306	16.550	19.981	22.480	23.306
TOTAL C5+	62.150	61.670	63.500	63.860	67.576	67.430	67.080	71.830	72.290	69.660	72.790
%AROMATIQUES DANS C5+	51.610	50.170	49.090	44.580	41.390	41.670	24.370	23.040	27.620	32.270	31.970
% OLEFINES DANS C5+	7.850	9.474	7.963	9.619	10.319	10.898	24.125	26.339	21.491	21.808	16.395
% OLEFINES DANS HYDROCARBURES	12.630	15.362	12.540	15.063	15.270	16.163	35.965	42.057	29.729	31.306	22.520

CRIQ

CATALYSEUR	ZMQTB4B	T-6							
NO. DE L'ESSAI	0	4	6	8	10	12	14	16	19
NOMBRE D'HEURE	24	120	168	216	264	312	360	408	480
BILAN DE MASSE									
HYDROCARBURES TOTAUX	40.730	39.820	39.800	39.619	41.491	40.729	40.377	39.550	38.230
EAU	51.940	35.300	55.480	55.280	54.940	55.530	56.043	56.130	56.070
DME	0.030	0.010	0.000	0.004	0.019	0.009	0.052	0.060	0.770
METHANOL	0.080	0.100	0.100	0.091	0.143	0.234	0.470	0.570	2.470
ACETONE	0.100	0.150	0.160	0.156	0.158	0.161	0.165	0.170	0.170
TPA	0.030	0.110	0.010	0.000	0.000	0.015	0.000	0.000	0.000
HYDROGENE	0.100	0.410	0.035	0.033	0.018	0.032	0.022	0.030	0.030
CO	0.790	0.480	0.440	0.454	0.320	0.408	0.250	0.384	0.380
CO2	0.230	0.060	0.040	0.448	0.050	0.025	0.025	0.031	0.020
TOTAL	94.030	96.440	96.065	96.085	97.139	97.143	97.404	96.925	98.140
DISTRIBUTION DES PRODUITS									
METHANE	2.040	0.890	0.780	0.800	0.347	0.732	0.866	0.879	0.804
ETHANE	1.330	0.470	0.340	0.340	0.462	0.308	0.283	0.349	0.244
ETHYLENE	0.500	0.460	0.380	0.290	0.426	0.405	0.547	0.654	0.522
N-PROPANE	13.700	4.040	3.210	3.150	4.169	3.972	2.988	3.068	2.461
PROPENE	0.700	0.640	0.490	0.440	0.713	0.788	0.969	0.988	1.011
N-BUTANE	6.040	3.710	3.260	3.500	3.348	3.173	2.878	2.689	2.480
ISO-BUTANE	16.590	15.300	16.370	17.200	16.231	15.409	14.598	14.262	14.196
BUTENE	0.990	2.210	2.060	2.180	2.393	2.408	2.488	2.536	3.030
DIMETHYL ACETYLENE	0.070	0.210	0.190	0.200	0.212	0.210	0.213	0.206	0.200
BUTADIENE	0.720	0.640	1.070	1.110	1.357	2.462	2.464	2.696	1.551
TOTAL C4-	42.680	28.570	28.150	29.210	29.658	29.867	28.294	28.327	26.499
N-PENTANE	1.840	1.352	1.270	1.360	1.196	1.163	1.127	0.958	0.861
ISO-PENTANE	8.310	9.920	10.770	7.320	10.219	9.972	9.867	9.840	7.137
C-PENTANE	0.490	0.310	0.210	0.260	0.257	0.000	0.000	0.212	0.174
METHYL-BUTENE	1.470	3.390	3.150	3.500	3.741	3.830	3.963	3.825	3.673
DIMETHYL PROPANE	0.000	0.560	0.530	0.610	0.641	0.000	0.000	0.000	0.876
PENTYNE 1	0.010	0.010	0.010	0.013	0.014	0.014	0.016	0.016	0.019
PENTADIENE	0.490	1.240	1.100	1.200	1.280	0.935	1.507	1.314	1.286
CYCLOPENTENE	0.020	0.040	0.040	0.040	0.056	0.060	0.066	0.065	0.063
PENTENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ISOPRENE	0.002	0.020	0.010	0.003	0.007	0.006	0.006	0.007	0.014
TOTAL C5	12.632	16.842	17.090	14.306	17.411	15.980	16.552	16.237	14.103
N-HEXANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ISO-HEXANE	4.050	7.400	8.540	8.790	8.011	7.693	8.122	8.341	9.111
C-HEXANE	0.040	0.050	0.030	0.030	0.028	0.028	0.028	0.000	0.022
C6-OLEFINE	1.670	3.010	2.800	3.060	3.240	3.270	3.477	3.331	3.562
METHYL CYCLOPENTANE	1.710	1.380	1.180	1.366	1.350	1.295	1.316	1.198	1.055
DIMETHYL BUTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL C6	7.470	11.840	12.550	13.246	12.629	12.286	12.943	12.870	13.750
N-HEPTANE	0.030	0.180	0.180	0.171	0.000	0.000	0.000	0.150	0.153
ISO-HEPTANE	1.700	1.750	2.040	2.187	4.027	2.032	2.083	2.176	2.569
C-HEPTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C7-OLEFINE	0.830	4.580	4.350	4.733	2.334	4.807	5.115	5.168	5.838
DIMETHYL CYCLOPENTANE	1.220	1.490	1.940	2.074	1.992	1.913	1.952	1.880	1.855
HEPTENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ETHYL CYCLOPENTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
METHYL CYCLOHEXANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL C7	3.780	8.000	8.510	9.165	8.353	8.752	9.150	9.374	10.415
N-OCTANE	0.000	0.280	0.290	0.294	0.292	0.288	0.307	0.309	0.347
ISO-OCTANE	0.550	1.500	1.600	1.434	1.042	1.010	1.053	1.650	2.147
C8-OLEFINE	1.760	2.270	1.750	2.130	2.813	2.989	3.189	2.536	2.626
C8-NAPHTENE	0.350	1.100	1.250	1.241	1.240	1.332	1.307	1.399	1.295
TOTAL C8	2.660	5.150	4.890	5.099	5.387	5.619	5.856	5.894	6.415
N-NONANE	0.010	0.010	0.010	0.010	0.012	0.013	0.014	0.014	0.018
ISO-NONANE	0.380	0.500	0.460	0.286	0.470	0.531	0.559	0.492	0.643
C9-PARAFFINE	0.110	0.220	0.200	0.191	0.188	0.208	0.200	0.215	0.112
C9-OLEFINE	0.840	1.650	1.530	1.516	1.610	1.498	1.650	1.603	1.661
C9-NAPHTENE	0.650	1.340	1.310	0.757	1.320	1.264	1.391	1.517	1.796
TOTAL C9	1.990	3.720	3.510	2.760	3.600	3.514	3.814	3.841	4.230
N-DECANE	0.010	0.010	0.010	0.010	0.007	0.011	0.011	0.012	0.007
ISO-DECANE	0.100	0.270	0.240	0.236	0.220	0.217	0.229	0.210	0.254
C10-PARAFFINE	0.190	0.290	0.250	0.238	0.235	0.242	0.239	0.244	0.255
C10-OLEFINE	0.290	0.390	0.350	0.343	0.321	0.360	0.368	0.390	0.333
C10-NAPHTENE	0.030	0.100	0.060	0.063	0.075	0.050	0.044	0.094	0.112

TOTAL C10	0.620	1.060	0.910	0.890	0.858	0.880	0.911	0.950	0.961
N-UNDECANE	0.060	0.060	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ISO-UNDECANE	0.020	0.080	0.070	0.028	0.032	0.067	0.062	0.066	0.083
C11-OLEFINE	0.320	0.190	0.150	0.149	0.459	0.137	0.051	0.116	0.105
C11-PARAFFINE	0.550	0.510	0.500	0.425	0.129	0.469	0.446	0.458	0.506
TOTAL C11	0.950	0.840	0.720	0.602	0.620	0.673	0.559	0.640	0.694
N-DODECANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C12-PARAFFINE	0.390	0.480	0.350	0.350	0.340	0.334	0.268	0.276	0.323
C12-OLEFINE	0.040	0.000	0.070	0.060	0.000	0.061	0.070	0.066	0.073
TOTAL C12	0.430	0.480	0.420	0.410	0.340	0.395	0.338	0.342	0.396
C13-OLEFINE	0.140	0.080	0.080	0.082	0.074	0.083	0.084	0.081	0.084
TOTAL C13	0.140	0.080	0.080	0.082	0.074	0.083	0.084	0.081	0.084
AROMATIQUES									
BENZENE	0.480	0.200	0.180	0.213	0.252	0.259	0.281	0.259	0.241
TOLUENE	3.040	1.650	1.390	1.626	1.571	1.546	1.509	1.365	1.181
ETHYL BENZENE	0.820	0.470	0.410	0.451	0.433	0.430	0.420	0.371	0.341
O-XYLENE	1.370	1.040	0.960	1.048	0.985	0.984	0.987	0.955	0.948
M-XYLENE	5.440	3.730	3.450	3.671	3.465	3.518	3.562	3.254	3.120
P-XYLENE	0.830	1.020	0.930	1.016	0.962	0.885	0.870	0.956	1.028
O-ETHYL TOLUENE	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010	0.009	0.009	0.009	0.010
M-ETHYL TOLUENE	4.450	3.070	2.940	2.888	2.609	2.655	2.568	2.395	2.243
P-ETHYL TOLUENE	2.040	1.620	1.560	1.525	1.326	1.399	1.366	1.277	1.228
TRIMETHYL BENZENE (1,2,3)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
TRIMETHYL BENZENE (1,2,4)	3.000	3.580	3.850	3.960	3.558	3.610	3.671	3.747	4.044
TRIMETHYL BENZENE (1,3,5)	0.000	0.053	0.050	0.050	0.030	0.051	0.045	0.047	0.047
TETRAMETHYL BENZENE (1,2,4,5)	1.460	3.820	4.870	4.887	3.873	4.123	4.180	4.844	5.866
TETRAMETHYL BENZENE (1,2,3,5)	0.000	0.005	0.000	0.004	0.000	0.015	0.005	0.007	0.000
N-PROPYL BENZENE	0.000	0.024	0.030	0.035	0.002	0.081	0.000	0.000	0.228
ISO-PROPYL BENZENE	0.020	0.054	0.040	0.044	0.040	0.020	0.022	0.033	0.031
N-BUTYL BENZENE	0.300	0.270	0.230	0.231	0.231	0.219	0.207	0.210	0.210
ISO-BUTYL BENZENE	0.060	0.090	0.060	0.060	0.055	0.059	0.060	0.060	0.058
TER-BUTYL BENZENE	0.020	0.410	0.030	0.034	0.036	0.037	0.037	0.044	0.048
METHYL N-PROPYL BENZENE	1.250	0.000	0.010	0.000	0.000	0.010	0.010	0.014	0.017
METHYL ISO-PROPYL BENZENE	0.150	0.120	0.110	0.100	0.098	0.080	0.078	0.090	0.086
DIETHYL BENZENE	0.240	0.210	0.180	0.202	0.182	0.144	0.137	0.137	0.145
DIMETHYL ETHYL BENZENE	0.300	0.160	0.080	0.074	0.126	0.084	0.082	0.081	0.078
TRIETHYL BENZENE	0.090	0.040	0.033	0.037	0.040	0.042	0.040	0.038	0.037
METHYL BUTYL BENZENE	0.010	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C9-AROMATIQUE	0.080	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.035
C10-AROMATIQUE	0.110	1.250	1.200	1.081	0.940	0.952	0.922	0.908	0.955
C11-AROMATIQUE	0.720	0.350	0.283	0.225	0.244	0.221	0.243	0.226	0.214
PENTYL BENZENE	0.030	0.020	0.016	0.014	0.012	0.014	0.012	0.013	0.013
TER-BUTYL METHYL BENZENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL AROMATIQUE	26.320	23.266	22.902	23.485	21.082	21.447	21.323	21.340	22.452
TOTAL C5+	56.990	70.880	71.630	70.080	70.365	70.030	71.530	71.573	73.835
% AROMATIQUES DANS C5+	46.180	32.290	32.030	33.520	29.960	30.620	29.810	29.820	30.862
% OLEFINES DANS C5+	14.490	24.870	22.110	29.720	22.490	26.060	27.363	29.131	26.482
% OLEFINES DANS HYDROCARBURES	11.170	21.580	19.840	22.860	20.718	24.310	26.041	27.724	25.667

CATALYSEUR	ZMQTB4B	T-7							
NO. DE L'ESSAI	0	5	8	10	12	14	16	18	22
NOMBRE D'HEURE	24	142	214	262	310	358	406	454	550
BILAN DE MASSE									
HYDROCARBURES TOTAUX	43.010	37.474	38.630	38.876	38.611	39.595	38.999	38.540	38.600
EAU	52.600	54.944	54.760	54.891	55.160	55.530	55.286	55.290	55.180
DME	0.010	0.000	0.003	0.004	0.020	0.000	0.020	0.003	0.076
METHANOL	0.080	0.066	0.110	0.098	0.150	0.164	0.165	0.160	0.340
ACETONE	0.100	0.120	0.134	0.138	0.110	0.153	0.172	0.160	0.160
TPA	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
HYDROGENE	0.110	0.036	0.037	0.037	0.030	0.035	0.033	0.030	0.023
CO	0.520	0.487	0.523	0.486	0.420	0.436	0.413	0.410	0.300
CO2	0.400	0.086	0.075	0.052	0.050	0.030	0.035	0.020	0.023
TOTAL	96.830	93.213	94.272	94.582	94.551	95.943	95.123	94.613	94.702
DISTRIBUTION DES PRODUITS									
METHANE	2.540	1.348	1.258	1.398	1.737	0.194	0.391	0.258	0.422
ETHANE	2.140	0.892	0.796	0.782	1.491	0.307	0.342	0.234	0.746
ETHYLENE	0.510	0.200	0.409	0.490	1.283	0.179	0.349	0.254	0.419
N-PROPANE	15.390	5.644	4.292	4.748	4.784	2.707	2.636	2.226	2.873
PROPENE	1.000	0.293	0.334	0.565	1.443	0.357	0.409	0.353	0.550
N-BUTANE	6.090	4.790	3.596	4.033	3.450	3.058	3.056	2.930	2.989
ISO-BUTANE	15.630	14.982	15.407	13.953	14.124	15.478	15.934	14.931	14.008
BUTENE	1.190	1.307	1.715	1.891	2.893	2.198	2.441	2.431	2.371
DIMETHYL ACETYLENE	0.090	0.165	0.204	0.222	0.258	0.237	0.218	0.224	0.206
BUTADIENE	1.200	0.849	1.465	1.100	1.743	2.407	1.172	2.276	2.257
TOTAL C4-	45.780	30.470	29.476	29.182	33.206	27.122	26.948	26.117	26.841
N-PENTANE	1.580	1.747	1.503	1.528	1.277	1.116	1.096	1.657	1.160
ISO-PENTANE	7.420	9.147	9.932	8.933	9.258	10.292	10.326	9.989	10.011
C-PENTANE	0.530	0.540	0.446	0.458	0.350	0.279	0.289	0.000	0.263
METHYL-BUTENE	1.450	2.431	3.091	3.111	3.395	3.641	3.766	4.237	4.011
DIMETHYL PROPANE	0.200	0.000	0.000	0.429	0.627	0.000	0.673	0.000	0.071
PENTYNE 1	0.000	0.009	0.011	0.013	0.013	0.014	0.014	0.000	0.013
PENTADIENE	0.540	0.882	1.082	1.162	1.337	1.260	1.219	1.167	1.339
CYCLOPENTENE	0.020	0.042	0.049	0.064	0.084	0.056	0.046	0.000	0.054
PENTENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ISOPRENE	0.010	0.041	0.054	0.107	0.176	0.049	0.010	0.000	0.000
TOTAL C5	11.750	14.839	16.168	15.805	16.517	16.707	17.439	17.050	16.922
N-HEXANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ISO-HEXANE	2.970	6.082	7.256	6.620	6.581	8.337	8.463	8.324	8.158
C-HEXANE	0.040	0.041	0.036	0.036	0.029	0.028	0.028	0.029	0.030
C6-OLEFINE	1.610	2.482	2.849	2.818	2.747	3.073	3.042	3.258	3.485
METHYL CYCLOPENTANE	1.640	1.862	1.677	1.681	1.362	1.318	1.353	1.395	1.431
DIMETHYL BUTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL C6	6.260	10.467	11.818	11.155	10.719	12.756	12.886	13.006	13.104
N-HEPTANE	0.042	0.000	0.165	0.165	0.142	0.153	0.149	0.151	0.107
ISO-HEPTANE	0.802	1.357	1.715	1.674	1.495	2.253	1.985	2.232	2.091
C-HEPTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C7-OLEFINE	1.240	3.715	4.278	4.029	4.129	5.174	5.321	5.431	5.246
DIMETHYL CYCLOPENTANE	1.112	2.083	1.192	1.590	1.366	1.938	1.580	1.971	1.923
HEPTENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ETHYL CYCLOPENTANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
METHYL CYCLOHEXANE	0.000	0.000	0.419	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL C7	3.196	7.155	7.769	7.458	7.132	9.518	9.035	9.785	9.367
N-OCTANE	0.000	0.000	0.257	0.241	0.228	0.309	0.302	0.323	0.312
ISO-OCTANE	0.502	0.855	1.067	0.920	0.938	1.872	1.632	1.676	1.390
C8-OLEFINE	1.643	2.021	2.667	2.767	2.651	2.497	2.270	2.701	2.842
C8-NAPHTENE	0.294	0.884	1.021	0.917	0.944	1.298	1.244	1.323	1.357
TOTAL C8	2.439	3.760	5.012	4.845	4.761	5.976	5.448	6.023	5.901
N-NONANE	0.011	0.008	0.000	0.000	0.000	0.012	0.012	0.016	0.015
ISO-NONANE	0.435	0.410	0.496	0.446	0.472	0.590	0.604	0.639	0.637
C9-PARAFFINE	0.064	0.098	0.153	0.117	0.156	0.211	0.204	0.216	0.199
C9-OLEFINE	0.763	1.249	1.358	1.289	1.230	1.792	1.651	1.755	1.634
C9-NAPHTENE	0.644	0.919	1.128	1.008	1.066	1.570	1.447	1.559	1.470
TOTAL C9	1.917	2.684	3.135	2.860	2.924	4.175	3.918	4.185	3.955
N-DECANE	0.011	0.013	0.014	0.000	0.000	0.018	0.000	0.024	0.013
ISO-DECANE	0.309	0.337	0.309	0.298	0.226	0.319	0.292	0.397	0.283
C10-PARAFFINE	0.166	0.257	0.262	0.257	0.216	0.264	0.234	0.380	0.292
C10-OLEFINE	0.416	0.356	0.356	0.332	0.244	0.368	0.225	0.434	0.418
C10-NAPHTENE	0.036	0.076	0.068	0.074	0.267	0.091	0.065	0.099	0.069

TOTAL C10	0.939	1.039	1.009	0.961	0.953	1.060	0.816	1.334	1.075
N-UNDECANE	0.069	0.074	0.063	0.066	0.054	0.000	0.000	0.000	0.000
ISO-UNDECANE	0.040	0.119	0.098	0.106	0.089	0.089	0.098	0.129	0.083
C11-OLEFINE	0.472	0.377	0.239	0.273	0.189	0.154	0.137	0.204	0.142
C11-PARAFFINE	0.609	0.552	0.529	0.522	0.402	0.473	0.452	0.606	0.491
TOTAL C11	1.190	1.122	0.929	0.967	0.734	0.716	0.687	0.939	0.716
N-DODECANE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C12-PARAFFINE	0.491	0.620	0.380	0.550	0.440	0.368	0.368	0.290	0.306
C12-OLEFINE	0.086	0.040	0.000	0.020	0.000	0.062	0.050	0.050	0.040
TOTAL C12	0.577	0.660	0.380	0.570	0.440	0.430	0.418	0.340	0.346
C13-OLEFINE	0.205	0.127	0.072	0.114	0.051	0.050	0.052	0.075	0.068
TOTAL C13	0.205	0.127	0.072	0.114	0.051	0.050	0.052	0.075	0.068
AROMATIQUES									
BENZENE	0.576	0.533	0.469	0.538	0.490	0.208	0.197	0.214	0.223
TOLUENE	3.262	2.797	2.081	2.419	1.885	1.450	1.428	1.458	1.539
ETHYL BENZENE	0.813	0.697	0.525	0.612	0.479	0.395	0.383	0.384	0.405
O-XYLENE	1.393	1.431	1.163	1.311	1.116	0.986	0.980	0.965	1.017
M-XYLENE	5.593	5.383	4.286	4.854	3.433	3.363	3.299	3.435	3.535
P-XYLENE	0.668	1.051	0.969	1.050	1.017	0.974	0.947	0.808	0.904
O-ETHYL TOLUENE	0.011	0.013	0.014	0.013	0.008	0.014	0.010	0.022	0.011
M-ETHYL TOLUENE	4.039	3.815	3.052	3.490	2.689	2.528	2.461	2.374	2.446
P-ETHYL TOLUENE	1.784	1.863	1.546	1.740	1.301	1.245	1.215	1.188	1.237
TRIMETHYL BENZENE (1,2,3)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TRIMETHYL BENZENE (1,2,4)	2.731	3.697	3.590	3.814	3.539	3.805	3.849	3.611	3.795
TRIMETHYL BENZENE (1,3,5)	0.008	0.084	0.071	0.063	0.038	0.059	0.063	0.083	0.065
TETRAMETHYL BENZENE (1,2,4,5)	0.837	2.844	3.487	3.524	3.647	4.729	5.240	4.409	4.608
TETRAMETHYL BENZENE (1,2,3,5)	0.000	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
N-PROPYL BENZENE	0.000	0.000	0.029	0.026	0.000	0.000	0.223	0.046	0.005
ISO-PROPYL BENZENE	0.026	0.028	0.035	0.031	0.000	0.044	0.044	0.049	0.033
N-BUTYL BENZENE	0.270	0.272	0.224	0.252	0.218	0.206	0.181	0.187	0.185
ISO-BUTYL BENZENE	0.085	0.091	0.087	0.085	0.069	0.087	0.071	0.096	0.073
TER-BUTYL BENZENE	0.036	0.033	0.038	0.037	0.034	0.046	0.040	0.058	0.050
METHYL N-PROPYL BENZENE	1.164	0.006	0.004	0.004	0.000	0.000	0.004	0.047	0.030
METHYL ISO-PROPYL BENZENE	0.173	0.184	0.154	0.162	0.113	0.133	0.107	0.164	0.094
DIETHYL BENZENE	0.253	0.266	0.200	0.225	0.179	0.185	0.207	0.216	0.181
DIMETHYL ETHYL BENZENE	0.295	0.272	0.163	0.190	0.149	0.068	0.083	0.077	0.085
TRIETHYL BENZENE	0.000	0.075	0.046	0.050	0.034	0.034	0.035	0.031	0.037
METHYL BUTYL BENZENE	0.037	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C9-AROMATIQUE	0.246	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
C10-AROMATIQUE	0.153	1.351	1.176	1.330	1.132	1.126	1.101	0.988	0.995
C11-AROMATIQUE	0.783	0.459	0.377	0.430	0.323	0.201	0.192	0.212	0.232
PENTYL BENZENE	0.011	0.018	0.016	0.020	0.020	0.014	0.014	0.012	0.013
TER-BUTYL METHYL BENZENE	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
TOTAL AROMATIQUE	25.247	27.267	23.802	26.270	21.913	21.900	22.374	21.134	21.798
TOTAL C5+	53.740	69.120	70.100	71.000	66.649	73.290	73.068	73.868	73.251
% AROMATIQUES DANS C5+	47.000	39.450	33.960	36.980	33.640	29.880	30.621	28.604	29.758
% OLEFINES DANS C5+	8.836	20.470	22.985	22.680	24.980	24.260	26.160	26.174	26.411
% OLEFINES DANS HYDROCARBURES	12.826	16.963	20.240	20.369	23.864	23.161	23.705	24.872	19.347

ANNEXE B

Test de performance dans un moteur

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

National Research Council Canada
Conseil national de recherches Canada

Division of Mechanical Engineering
Division de génie mécanique

For Reference

3663-1

February 25, 1985

Mr. Kee Leen
c/o Forintek Canada Corp.
800 Montreal Road
Ottawa, Ontario
K1G 3Z5

Dear Mr. Leen,

We enclose two copies of our report CAT-FL-007. This report covers selected physical and engine tests on one sample of gasoline.

For your convenience in acknowledging receipt of the enclosures, a copy of this letter is attached.

Yours truly,

E.H. Dudgeon,
Director.

EHD:mn
encl.

Ottawa, Canada
K1A 0R6

Distribution
Classification CONTROLLED
UNCLASSIFIED

CONTROLÉ
NON CLASSIFIÉ

Division of
Mechanical Engineering

Division de
génie mécanique

Pages 7

Fig. / Diag. 1

Tables 2

CALIBRATION
ANALYSIS
AND TEST
REPORT

RAPPORT
D'ÉTALONNAGE
D'ANALYSE
ET D'ESSAI

Date February 20, 1985

Lab. Order / Comm. Lab. 4-09-019

File / Dossier 3663-1

CAT-FL-007

For / Pour Internal, Fuels and Lubricants Laboratory

Reference / Référence Letter dated Nov 17, 1984 to Dr. R.B. Whyte, NRC and signed by Kee Leen, Centre de Recherche Industrielle du Québec.

Title/Titre SELECTED PHYSICAL AND ENGINE TESTS ON ONE SAMPLE OF GASOLINE.

QUELQUES ESSAIS PHYSIQUES ET ESSAIS EN MOTEUR D'UN ÉCHANTILLON D'ESSENCE AUTOMOBILE

Approved / Approuvé Dr. R.B. Whyte
Laboratory Head
Chef de laboratoire

Author / Auteur R.B. Whyte, G. Moroz

This report may not be published wholly or in part without the written consent of the Division of Mechanical Engineering.

Ce rapport ne doit pas être reproduit, ni en entier ni en partie, sans une autorisation écrite de la Division de génie mécanique.

Copy No. / Copie N° 5

SELECTED PHYSICAL AND ENGINE TESTS ON ONE SAMPLE OF GASOLINE.

1.0 INTRODUCTION

The Secteur matériaux et procédés of the Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ) have been conducting a research project on the production of gasoline from methanol by a catalytic process. The sample submitted to the Fuels and Lubricants Laboratory for evaluation was raw gasoline collected directly from their small scale reactor and stored in a refrigerator for about three months. The sample was reported to contain a substantial amount of isobutane (ca. 10% mass) and of C_4+ olefins (ca. 20% mass) with an approximate Research Octane Number of 93.

2.0 IDENTIFICATION OF SAMPLE

Sample No:	FLO 84187
Product:	Raw Gasoline from CRIQ methanol to gasoline process.
Date Received:	21 Nov. 84
Quantity Received:	Approx. 5 gallons in safety can.

3.0 LABORATORY BENCH TESTS

The results from selected laboratory tests are shown in Table 1 with the specification requirements of CAN 2-3.5-M79 (Regular Unleaded Gasoline, Winter Grade) for comparison.

4.0 LABORATORY ENGINE TESTS

The engine used was a 1983 3.8 litre General Motors V-6 gasoline engine coupled through a standard manual transmission to a 175 hp eddy current dynamometer. The instrumentation consisted of thermocouples and pressure gauges for monitoring temperatures and pressures, a tachometer for engine speed and a load cell on the dynamometer arm to record load applied.

The reference fuel, with which the sample was compared was a normal unleaded premium gasoline (CAN 2-3.5-M79 Type 1) available in the laboratory. The fuels were compared at wide-open throttle at a series of speeds from 2000 to 4000 rpm under identical warmed-up steady state conditions.

The results, power output and fuel flows, are shown in Table 2 and torque and horsepower are plotted against engine speed in Figure 1.

5.0 DISCUSSION OF RESULTS

The laboratory bench tests show that the distillation range meets the Canadian National Standard. The Reid vapour pressure meets this specification for the winter grade but actually falls between the typical figures for summer (71-77 kPa) and winter (94-99 kPa) grades. The oxidation stability is extremely low and existent gum very high but this problem could be cured either by adding suitable anti-oxidants as

soon as the material is produced or by a light hydrogen treatment to saturate the more reactive olefins or both. The anti-knock index (R+M)/2, meets the specification requirement but the motor octane number is marginally low. The research octane number is in the normal range for unleaded regular gasolines but they typically show 83-84 for motor octane numbers.

The engine tests showed very little difference between the baseline and this experimental fuel. There was a very slight decrease in torque output with the experimental fuel at the lower engine speeds and fuel consumption was slightly lower under these conditions. A trace of detonation (knock) was also evident under heavy load conditions and this could be expected due to the low motor octane number.

6.0 CONCLUSIONS

This experimental gasoline appears to be satisfactory except for two problems. The poor oxidation stability can be improved by the use of additives and any future batches produced should be doped with an anti-oxidant as soon as they are produced. The low motor octane number is more serious particularly since Canada is heading towards 100% unleaded gasoline. Under these conditions there will be an "octane scarcity" and therefore it would be advantageous to have a synthetic gasoline which would raise the octane numbers of the gasoline pool. This perhaps could be accomplished by some modification to the CRIQ process to produce a higher proportion of iso-paraffins in their gasoline.

Table 1

	FLO-84187	CAN2-3.5-M79 Type 2 Winter
Distillation (D86)		
Initial Boiling Point, °C	30	-
10% Evaporated, °C	43	57 max.
50% Evaporated, °C	104	118 max.
90% Evaporated, °C	171	185 max.
Final Boiling Point, °C	211	-
% Recovery, Vol.	93.6	-
% Residue, Vol.	1.5	-
% Loss, Vol.	4.9	-
Density at 15°C (D1295)	0.7564	-
Reid Vapour Pressure, kPa (D323)	83.5	62-97
Oxidation Stability, Minutes (D525)	42	240 min.
Evaporation Residue mg/100mL (D381)	43.3	-
Existent Gum*, mg/100mL (D381)	41.0	7 max.
Knock Rating		
Research Octane Number (D2699) (R)	94.1	-
Motor Octane Number (D2700) (M)	81.5	82.0 min.
(R+M)/2	87.8	87.0 min.
Infra-Red Spectrum	Typical of unleaded gasoline, no methanol detected.	

*Existent gum is the solvent washed residue.

Table 2

Baseline Fuel

R.P.M. Engine/Dyno	Dyno Load Lbs.	B.H.P.	Fuel Flow Seconds	Fuel Flow CM^3	Fuel Flows L./Hr.	Fuel Flows lbs./B.H.P./Hr.
4000	157	119	39.6	500	45.5	.63
3500	174	116	42.5	500	42.4	.60
3000	188	107	48.2	500	37.3	.57
2500	196	93	58.2	500	31.0	.55
2000	196	74	73.3	500	24.6	.55

FLO 84187 (Experimental Fuel)

4000	156	118	39.7	500	45.3	.63
3500	173	115	42.9	500	42.0	.61
3000	186	106	48.8	500	36.9	.58
2500	193	92	59.3	500	30.4	.55
2000	194	74	76.5	500	23.5	.53

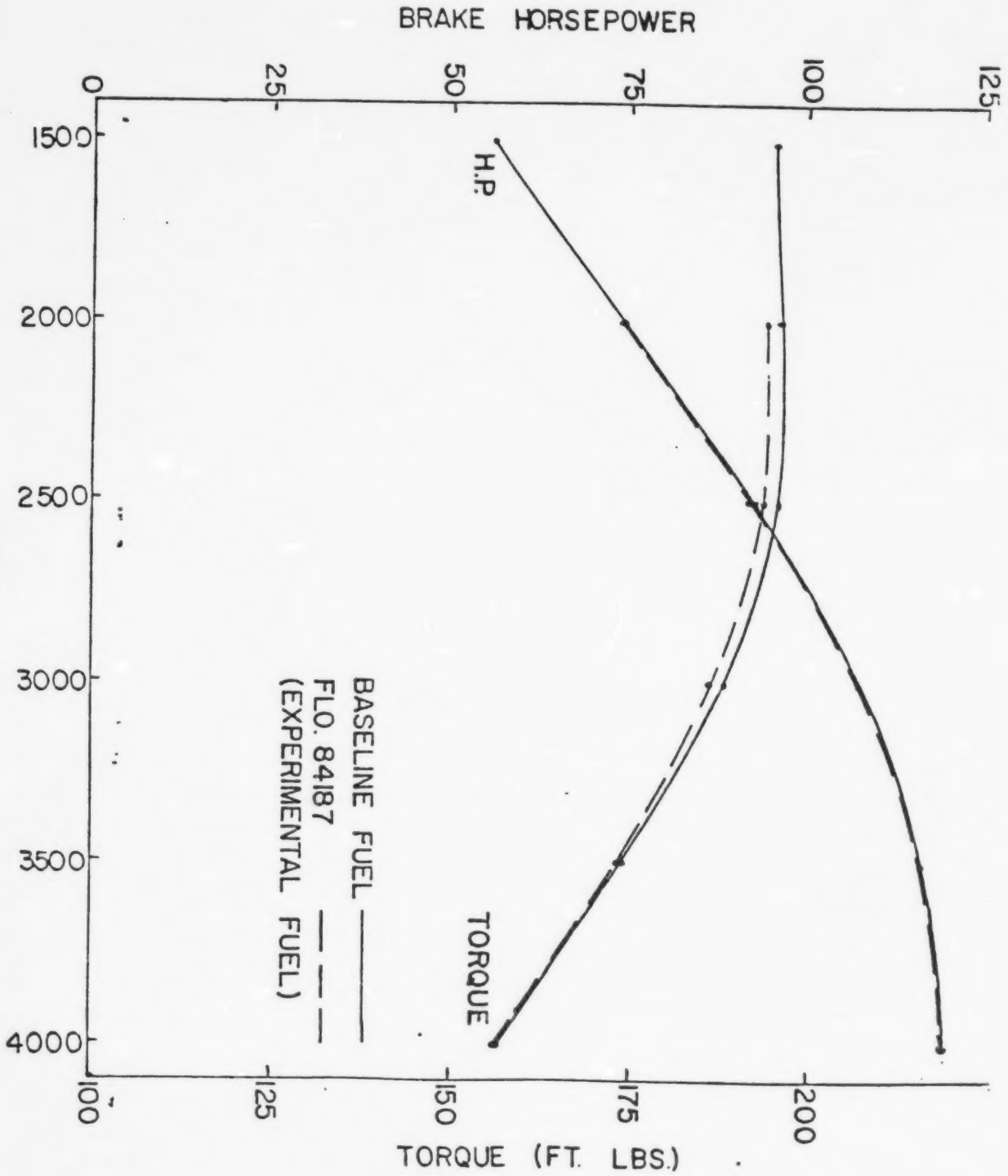

BRAKE HORSEPOWER
0
25
50
75
100
125
1500
2000
2500
3000
3500
4000
ENGINE R.P.M.
H.P.
TORQUE
BASELINE FUEL
FLO. 84187
(EXPERIMENTAL FUEL)
100
125
150
175
200
TORQUE (FT. LBS.)

Figure 1.

REPORT DOCUMENTATION PAGE/PAGE DE DOCUMENTATION DE RAPPORT

REPORT/RAPPORT 1a	REPORT/RAPPORT 1b
CAT-FL-007	
REPORT SECURITY CLASSIFICATION / CLASSIFICATION DE SÉCURITÉ DE RAPPORT 2	DISTRIBUTION/DIFFUSION 3
Unclassified	Controlled

TITLE/SUBTITLE/TITRE/SOUS-TITRE (CLASSIFICATION) 4

Selected Physical and Engine Tests on One Sample of Gasoline. (UNCLASSIFIED)

AUTHOR(S)/AUTEUR(S) 5

Whyte, R.B., Moroz, G.

SERIES/SÉRIE 6

Calibration Analysis and Test Report

CORPORATE AUTHOR/PERFORMING AGENCY/AUTEUR D'ENTREPRISE/AGENCE D'EXÉCUTION 7

National Research Council of Canada Fuels & Lubricants Laboratory
Division of Mechanical Engineering

SPONSORING AGENCY/AGENCE DE SUBVENTION 8

DATE 9	FILE/DOSSIER 10	LAB. ORDER / COMMANDE DU LAB. 11	PAGES 12a	DIAGS 12b	REFS 12c
1985/02	3663-1	4-09-019	7	1	

NOTES 13

DESCRIPTORS(KEY WORDS)/MOTS-CLÉS 14

catalytic process, raw gasoline, isobutane, Canadian National Standard, Reid vapour pressure..

SUMMARY/SOMMAIRE 15

Selected physical and engine tests on one sample of raw gasoline received from Centre de Recherche Industrielle du Québec (CRIQ) methanol to gasoline process.

ADDRESS/ADRESSE 16

Dr. R.B. Whyte
Head, Fuels and Lubricants Laboratory
National Research Council
Ottawa, Ontario Canada K1A 0R6 (613)993-2415

ANNEXE C

Norme ASTM grade 2 pour l'essence sans plomb

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

NORMES DES PRODUITS PÉTROLIERS

mars 1983

ESSAIS			ESSENCES BNQ 2110 - 100			CARBURANTS À DIESEL BNQ 2150 - 100					COMBUSTIBLES LIQUIDES BNQ 2030 - 100						
			Eté	½ sais	Hiver	AA	A	B	C	D	00	0	1	2	4	5	6
Acidité totale (mg KOH / g)		max.				0 10	0 10	0 10	0 10	0 10							
Acide + Base forte (mg KOH / g)		max.				0	0	0	0	0							
Carbone (% masse)		max.				0 15	0 15	0 20	0 20	0 20	0 15	0 15	0 15	0 35	-	-	-
Cendres (% masse)		max.				0 01	0 01	0 01	0 01	0 01	-	-	-	-	0 10	0 10	-
Corrosion		max.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
DISTILLATION ASTM	10% (°C)	max.	57	-	52						-	215	215	-	-	-	-
	50% (°C)	max.	118	-	113												
	90% (°C)	max.	185	185	185	290	315	360	360	360	290	280	315	360	-	-	-
Eau + Sédiments	(% volume)	max.				0 05	0 05	0 05	0 05	0 05	0 01	0 05	0 05	0 05	0 05	1 00	2 00
Gomme	(mg/10ml)	max.	7	7	7												
Indice cétane		min.				40	40	40	40	40							
Masse volumique à 15 °C (kg/m³)		max.									-	0 850	0 850	0 900	-	-	-
Point d'éclair	(°C)	min.				40	40	40	40	40	40	40	40	40	54	54	60
Point d'écoulement	(°C)	max.				-51	-39	30	-24	-8	-51	-	-	-	-	-	-
Point de trouble	(°C)	max.				-48	-34	-23	-18	0	-48	-	-	-	-	-	-
Soufre (% masse)		max.	0 15	0 15	0 15	0 20	0 50	0 70	0 70	0 70	0 20	0 50	0 50	0 50	-	-	-
TVR à 37.8 °C	(k Pa)	min.	-	62	62												
	(k Pa)	max	76	97	103												
Viscosité à 40 °C	(mm²/s)	min.				1 2	1 3	1 4	1 4	1 4	1 2	1 3	1 4	1 8	5 5	-	-
	(mm²/s)	max.				-	4 1	4 1	4 1	4 1	-	2 4	3 6	3 6	24 0	-	-
Viscosité à 50 °C	(mm²/s)	min.									-	-	-	-	-	17 1	92
	(mm²/s)	max.									-	-	-	-	-	80	638

Essais particuliers à l'essence			
	Type d'essences		
	AP - 2	SP - 1	SP - 2
Couleur	jaune	verte	naturelle
Indice d'octane moteur min	-	-	82
(R + M) /2 min	88	90	87
Plomb (/litre) max	0 77g	13mg	13mg
Phosphore (mg/litre) max	-	1 3	1 3

Légende	
AP - 2	Essence régulière avec plomb
SP - 1	Essence super sans plomb
SP - 2	Essence régulière sans plomb
Eté	De mai à septembre inclus
½sais	Mars, avril et octobre
Hiver	De novembre à février inclus

Types de carburant à diesel												
Zone	Jan	Fev	Mar	Avr	Mai	Jun	Jul	Aou	Sep	Oct	Nov	Dec
1	B	B	C	D	D	D	D	D	D	C	C	B
2	A	B	C	D	D	D	D	D	D	C	C	B
3	A	A	B	C	D	D	D	D	D	C	B	A
4	A	A	A	B	D	D	D	D	D	C	B	A
5	AA	AA	AA	A	B	C	D	D	C	A	A	AA

ANNEXE D

Résultats des essais ZSM-5-B-1 à B-6 et

ZMQ-TB-T-2 à T-5

D.1 Essais arrêtés prématurément

Comme on l'a mentionné au chapitre 6, les essais ZSM-5-B-1 à B-6 et ZMQ-TB-T-2 à T-5 ont été beaucoup affectés par des pannes fréquentes d'électricité. Bien qu'il ne soit pas coutumier de le faire, on présente quand même ci-après les résultats obtenus des essais ci-haut mentionnés, non seulement pour démontrer les effets des pannes électriques mais aussi pour chercher à expliquer la haute teneur en durène dans les essences brutes obtenues.

D.2 Essai avec le ZSM-5

Le ZSM-5 a fait l'objet de sept essais différents. Malheureusement, les pannes électriques et mécaniques ont arrêté prématurément les essais B-1 à B-6 dont les résultats sont présentés ci-après.

Essai B-1

Cet essai avait pour but principal, d'une part, de vérifier le fonctionnement du PDU et de l'autre, le comportement du ZSM-5 sous des conditions opératoires données dans le tableau D.1.

TABLEAU D.1
CONDITIONS OPÉRATOIRES - ZSM-5, ESSAI B-1

	RÉACTEUR NO 1	RÉACTEUR NO 2
Poids de catalyseur, g	38 (γ-Al_2O_3)	167,9 (ZSM-5)
Longueur du lit catalytique, L	29	29
Diamètre interne, cm	1,6	3,21
L/d	18,1	9
Température (entrée),°C	315* 315**	350* 350**
Température (lit catalytique),°C	400 400	400 400
Température (sortie),°C	340 390	315 390
Pression totale, kPa	1500	1500
Durée de l'essai, h d	294,5 12	294,5 12

*Lecture
**Consigne

Les rendements globaux de cet essai sont présentés dans le tableau D.2. Le tableau D.3 montre les analyses du gaz de recyclage.

TABLEAU D.2
RENDEMENTS GLOBAUX DES PRODUITS - ZSM-5, ESSAI B-1

CHARGE TOTALE DE MeOH (kg)	CONVERSION GLOBALE DE MeOH	RENDEMENT D'ESSENCE BRUTE	RENDEMENT D'EAU	RENDEMENT EN GAZ	MeOH NON-CONVERTI
	(% POIDS)				
50,354	95,26	27,8	51,82	7,83	4,78

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU D.3

COMPOSITION DU GAZ DE RECYCLAGE - ZSM-5, Essai B-1

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	iso-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	Trans C_4H_8	i-C_4H_8
53	19,4	3,44	1,01	12,13	0,46	3,72	1,36	0,027	0,033
60,5	16,7	2,69	0,76	8,91	0,29	3,20	1,02	0,015	0,044
73,15	14,14	2,18	0,34	7,59	0,21	2,82	0,91	0,012	0,018
96,5	18,79	2,37	0,35	7,92	0,25	3,71	0,97	0,019	0,025
119,5	18,78	1,98	0,85	6,56	0,32	2,52	0,81	0,024	0,031
143	26,23	2,66	1,58	8,84	0,97	4,22	1,03	0,065	0,077
167,25	31,93	2,91	4,53	9,65	1,99	4,77	1,10	0,12	0,144
191,25	30,68	2,43	12,11	8,12	3,27	4,36	0,96	0,142	0,166
215,25	27,51	2,02	16,56	7,05	4,27	3,57	0,82	0,155	0,177
239,5	29,10	1,63	17,01	5,30	4,40	3,12	0,64	0,157	0,180

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Le contenu de méthanol dans la phase aqueuse a varié entre 0,2 et 22% en poids, ce qui se traduit par une conversion globale de méthanol de 95,26%. La composition chimique moyenne de l'essence brute (PONA) en fonction du temps est montrée au tableau D.4.

TABLEAU D.4
COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE - ZSM-5, ESSAI B-1

g MeOH / g cat.	TEMPS (h)	% POIDS				
		P	O	N	A	DURÈNE
75,65	96	36,82	11,33	12,44	39,41	4,92
103,20	120	40,66	14,24	13,75	31,35	--
130,63	144	37,66	16,83	12,96	32,56	6,14
157,96	168	30,83	21,51	14,72	32,94	7,75
171,48	180	33,08	22,80	14,08	30,04	8,05
185,1	192	28,44	22,30	16,83	32,43	9,40
198,57	204	32,32	23,04	15,54	29,10	9,06
212,21	216	17,93	24,10	20,85	37,12	11,92
225,66	228	30,14	24,71	16,37	28,79	9,83
239,17	240	18,63	35,17	18,75	27,45	9,36
294,1	288	21,56	26,80	20,04	31,6	13,19

Essai B-2

Ce test n'a duré que 163 h en raison de plusieurs pannes électriques. Quoi qu'il en soit, on présente les résultats aux tableaux D.5 et D.6.

TABLEAU D.5
TAUX DE RENDEMENT ZSM-5, ESSAI B2

TEMPS (h)	POIDS MeOH (g)	CONVERSION DE MeOH (%)	TAUX DE RENDEMENT PAR RAPPORT AU MeOH (% POIDS)		
			ESSENCE BRUTE	EAU	GAZ LÉGERS*
42	1 355	99,89	25,2	52,2	
67	1 824	99,64	21,7	52,4	
91	2 288	99,75	33,0	53,9	
115	2 317	99,72	27,2	53,0	
139	2 882	99,73	28,6	54,4	
163	3 925	99,68	34,00	55,5	
Taux de rendement global			28,28	53,57	13,88

*Taux de rendement global = $\frac{1\ 834\ L\ gaz \times 1,18\ g/L \times 100}{15\ 586\ g\ MeOH} = 13,88$

TABLEAU D.6

COMPOSITION DES GAZ DE RECYCLAGE - ZSM-5 , ESSAI B-2

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	$i\text{-}C_4H_{10}$	$n\text{-}C_4H_{10}$	t-butène	1-3 butadiène
17,75	8,37	1,88	0,08	9,44	0,15	3,31	1,37	0,011	0,015
23,57	9,68	2,01	0,148	9,91	0,17	3,48	1,36	0,01	0,02
30,57	14,02	2,45	0,212	11,58	0,23	4,07	1,41	0,015	0,019
41,23	18,48	2,87	0,28	12,29	0,28	4,34	1,42	0,015	0,019
52,73	23,99	3,26	0,33	12,41	0,37	4,35	1,36	0,021	0,025
62,73	30,61	3,86	0,61	12,44	0,45	4,35	1,34	0,027	0,033
75,73	31,98	3,60	0,45	10,48	0,56	4,13	1,23	0,038	0,049
87,23	30,36	3,53	0,59	9,49	0,64	4,07	1,10	0,044	0,055
101,43	33,04	2,78	1,69	7,91	0,82	3,98	0,98	0,071	0,114
110,93	28,32	2,16	1,76	5,85	0,71	3,07	0,73	0,057	0,205
117,0	27,89	2,14	2,076	6,13	0,80	3,29	0,77	0,055	0,069
121,6	26,36	2,11	3,79	6,40	0,91	3,46	0,83	0,082	0,068
133,85	29,92	2,45	3,08	7,12	1,23	3,64	0,86	0,079	0,094
140,80	25,24	2,21	2,79	6,53	1,26	3,41	0,85	0,091	0,109
144,85	26,84	2,35	2,96	6,72	1,35	3,44	0,87	0,109	0,107
157,98	35,12	2,64	4,85	6,84	1,74	3,32	0,83	0,116	0,138
163	24,73	1,99	4,79	5,56	1,75	2,86	0,73	0,130	0,155

Essai B-3

Cet essai n'a duré que deux jours, le catalyseur s'étant désactivé dû aux coupures de courant. Il n'y a donc pas de résultats expérimentaux.

Essai B-4

Cet essai a été effectué avec du ZSM-5(x2) régénéré. Deux pannes électriques sont survenues respectivement à 43 h et 139 h après l'amorce de l'essai. Les gaz légers n'ont pas été recyclés.

Les résultats de cet essai sont présentés aux tableaux D.7 et D.8 et D.9.

TABLEAU D.7
RENDEMENT EN PRODUITS - ZSM-5, ESSAI B-4

P = 2 000 kPa; WHSV = 1,43 T max = 410° C

TEMPS (h)	POIDS MeOH TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MeOH (%)	TAUX DE RENDEMENT PAR RAPPORT AU MEOH (% POIDS)		
			ESSENCE BRUTE	EAU	GAZ LÉGERS*
19	1 140	99,7	16	44,8	
43*	2 825	99,9	26,7	55,1	
67	3 361	99,3	26,9	58,4	
91	3 107	99,1	30,0	49,5	
115	4 342	99,1	31,5	55,1	
139*	4 453	97,2	30,4	56,8	
162	4 200	97,1	29,2	56,8	
186	4 548	97,3	30,6	54,7	
210	4 552	96,7	29,1	56,6	
234	4 549	95,58	27,7	58,6	9,51

*Taux de rendement moyen en gaz légers = $\frac{3\ 185\ L \times 1,1\ g/L}{36\ 850\ g\ MeOH} \times 100 = 9,51\%$

TABLEAU D.8

COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZSM-5, ESSAI B-4

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	$i\text{-}C_4H_{10}$	$n\text{-}C_4H_{10}$	$t\text{-}C_4H_8$	$1\text{-}3\ C_4H_6$
8,5	1,53	0,56	0,03	3,29	0,03	1,42	0,67	0,005	0,004
18,0	4,79	1,63	0,052	9,19	0,06	3,67	1,49	0,008	0,01
23,5	7,65	2,31	0,076	12,39	0,092	4,85	1,86	0,01	0,013
28,8	12,56	3,18	0,168	15,11	0,162	5,80	2,10	0,017	0,022
42,0	18,04	3,55	0,403	14,83	0,284	5,88	1,93	0,027	0,034
50,5	14,22	2,75	0,55	11,37	0,346	4,58	1,53	0,038	0,228
54,75	14,49	2,82	1,03	11,35	0,503	5,09	1,53	0,05	0,059
70,85	14,36	2,92	2,95	12,66	1,19	6,46	1,82	0,117	0,136
78,68	11,73	2,20	3,31	10,95	1,18	6,68	1,71	0,112	0,127
89,7	13,09	2,17	5,75	10,60	1,43	6,75	1,61	0,125	0,143
94,2	11,73	1,85	5,62	8,98	1,29	5,86	1,43	0,112	0,125
101,2	13,13	1,83	6,47	8,13	1,41	5,04	1,15	0,107	0,117
113,45	16,25	2,16	8,29	9,51	1,85	5,90	1,32	0,131	0,124
137,45	13,38	1,77	14,07	8,83	3,14	6,11	1,27	0,189	0,205
161,20	13,13	1,72	18,07	8,33	3,71	6,17	1,25	0,23	0,251
185,25	13,96	1,57	15,47	6,40	2,88	4,56	0,94	0,168	0,188
209,30	14,25	1,41	16,82	5,20	2,76	3,87	0,80	0,160	0,175
233,10	16,26	1,48	16,94	5,20	3,46	3,74	0,76	0,169	0,185

TABLEAU D.9

COMPOSITION ET CARACTÉRISTIQUES DE L'ESSENCE BRUTE - ZSM-5, ESSAI B-4

TEMPS (h)	% POIDS					POINT DE TROUBLE (°C)	PRESSION REID (kPa)	GOMMES D-381	POIDS SPÉCIFIQUE	DISTILLATION	CORROSION A LA LAME DE CUIVRE	RON	MON
	P	O	N	A	D								
0-67	40,41	8,17	3,08	48,33	5,77	- 43	105	6,0	0,7708	10% 34 50% 123 90% 174	1B	99,7	88,2
67-115	42,17	14,54	5,45	37,84	11,42	- 20	122	7,4	0,7453	10% 26 50% 93 90% 165	1B	96,7	
139	45,05	15,50	5,36	34,09	12,76	- 18	125	0,4	0,7429	10% 19 50% 86 100% 164	1B		
162	42,52	17,33	7,09	33,06	12,91	- 16	116	0,4	0,7427	10% 25 50% 87 90% 161	1B		
186	44,65	16,53	5,50	33,31	13,01	- 16	126	0,2	0,7414	10% 21 50% 73 90% 190	1B		
210	42,31	17,01	6,80	33,89	13,40	- 12	90	0,5	0,7460	10% 21 50% 89 90% 165	1B		
234	40,94	18,27	6,42	34,36	13,98	- 15	137	--	0,7484	10% 21 50% 91 90% 160	1B		

Essais B-5

La série d'essais B-5 a été effectuée pour étudier l'effet d'une variation du taux de recyclage des gaz légers dans le réacteur de conversion. Fort malheureusement, cette série d'essais a dû être terminée après 192 h en raison des pannes électriques. La durée de chaque essai dans cette série a été de 24 h. Les conditions expérimentales sont données dans le tableau D.10.

TABLEAU D.10
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES DE LA SÉRIE D'ESSAIS ZSM-5, ESSAI B-5

Poids du catalyseur, ZSM-5: 167,5 g
Poids du calalyseur, γAl_2O_3: 52,8 g
Température du séparateur haute pression: 50° C

TEMPS (h)	NO D'ESSAI	VITESSE SPATIALE PONDÉRALE (h^{-1})	TEMPÉRATURE RÉACTEUR NO 2 (°C)	TAUX DE RECYCLAGE DE GAZ LÉGERS (mL/m)	PRESSION kPa
48	1-2	0,93	350-370	0	2 089
72	3	1,12	350-370	100	2 040
96	4	1,12	350-370	150	2 050
120	5	1,14	350-370	200	2 022
144	6	1,13	350-370	225	2 055
168	7	1,13	370-390	250	2 036
192	8	1,12	370-390	1 000	2 050*

*pannes électriques

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux D.11, D.12 et D.13.

TABLEAU D.11
RENDEMENT EN PRODUITS - ZSM-5, ESSAI B-5

ESSAIS	TEMPS (h)	POIDS DE MeOH TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MeOH (%)	TAUX DE RENDEMENT PAR RAPPORT A LA CHARGE DE MeOH (% POIDS)		
				ESSENCE BRUTE	EAU	GAZ LÉGERS*
1	24	2 861	99,76	21,6	50,0	
2	48	4 619	97,98	28,9	53,8	
3	72	4 493	96,31	31,4	56,9	
4	96	4 509	96,44	30,1	57,7	
5	120	4 583	96,49	33,9	56,1	
6	144	4 540	96,22	31,7	57,1	
7	168	4 535	96,33	32,6	57,1	
8	192	4 468	94,62	28,4	56,4	8,98*

*Taux de rendement global en gaz légers

$$= \frac{\text{volume de gaz x densité x 100}}{\text{poids total de MeOH}} = \frac{2\ 570\ \text{L} \times 1{,}21\ \text{g/L} \times 100}{34\ 626\ \text{g}} = 8{,}98\%$$

Bilan de masse: 94,3%

TABLEAU D.12

COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZSM-5, ESSAI B-5

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i - C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	t-C_4H_8	1-3C_4H_6
23,75	13,25	4,38	1,19	23,65	0,85	14,15	4,47	0,119	0,165
30,00	14,91	2,65	1,72	10,10	0,62	4,95	1,56	0,070	0,086
48,00	19,03	2,65	7,41	8,83	1,67	4,49	1,21	0,126	0,147
53,50	11,46	1,59	6,10	5,90	1,31	3,67	0,86	0,108	0,123
71,83	15,24	1,61	10,14	6,03	2,00	3,81	0,771	0,125	0,138
95,83	15,0	1,56	8,55	5,72	1,75	3,92	0,734	0,130	0,147
119,83	15,68	1,56	6,65	5,33	1,57	3,63	0,67	0,131	0,148
143,83	13,75	1,39	8,75	4,76	1,93	3,26	0,63	0,139	0,156
167,90	16,59	1,72	7,59	5,43	1,91	3,85	0,73	0,164	0,195
182,50	14,41	1,77	12,82	5,62	3,85	4,45	1,01	0,286	0,353

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU D.13

COMPOSITION ET CARACTÉRISTIQUES DE L'ESSENCE BRUTE - ZSM-5, ESSAI B-5

TEMPS (h)	% POIDS					POINT DE TROUBLE (°C)	POIDS SPÉCIFIQUE	PRESSION REID (kPa)	GOMMES D-381	PROFIL DE DISTILLATION	CORROSION A LA LAME DE CUIVRE
	P	O	N	A	D						
0-48	41,27	15,48	4,27	38,98	6,69	- 40	0,7560	80	0,8	10% 18 50% 101 90% 181	1B
72	45,23	16,92	6,46	31,39	12,70	- 12	0,7394	105	1,4	10% 24 50% 88 90% 170	1B
96	48,12	15,84	7,25	28,80	12,28	- 8	0,7360	132	0,6	10% 26 50% 91 90% 165	1B
120	47,13	17,99	6,99	27,89	11,63	- 13	0,7337	130	0,4	10% 23 50% 86 90% 165	1B
144	45,36	19,18	7,11	28,35	11,73	- 16	0,7383	137	0,8	10% 24 50% 92 90% 162	1B
168	43,20	21,31	7,49	28,01	10,22	- 17	0,7329	128	0	10% 27 50% 89 90% 179	1B
192	39,01	22,13	8,44	30,43	10,07	--	--	--	--	--	1B

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Essai B-6

Cette série d'essais a été effectuée sur le ZSM-5 régénéré, dans le but de déterminer les conditions "optimales" de travail au niveau de la pression et du taux de recyclage des gaz légers. Le compresseur a été mis en fonction dès le début de l'essai.

Cette série d'essais a été réalisée selon les conditions expérimentales décrites dans le tableau D.14.

TABLEAU D.14
CONDITIONS EXPÉRIMENTALES - ZSM-5, ESSAI B-6

Poids du catalyseur, γ-Al_2O_3:	52,8 g
Poids du catalyseur, ZSM-5:	173 g
Température du séparateur haute pression:	50° C

Les résultats obtenus sont consignés dans les tableaux D.15, D.16 et D.17.

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU D.15
RENDEMENT EN PRODUITS - ZSM-5, ESSAI B-6

NOS D'ESSAIS	TEMPS (h)	POIDS MeOH TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MeOH (%)	TAUX DE RENDEMENT PAR RAPPORT AU MeOH (% POIDS)			VITESSE SPATIALE PONDÉRALE (h^{-1})	TEMPÉRATURE RÉACTEUR NO 2 (°C)	TAUX DE RECYCLAGE mL/min	PRESSION kPa
				ESSENCE BRUTE	EAU	GAZ LÉGERS*				
1	24	2 504	99,76	23,2	51,7		0,74	370-390	500	700
2	36	1 685	99,94	27,1	58,8		0,81	370-390	1 000	700
3	44	1 323	99,92	27,7	52,2		0,96	370-390	1 000	700
4	68	3 158	99,93	28,0	53,2		0,93	370-390	1 000	700
5	92	4 079	99,92	31,0	55,4		0,98	370-390	1 250	700
6	116	4 515	99,88	33,8	55,3		1,09	370-390	1 250	700
7	128	2 276	99,83	33,2	55,9		1,09	370-390	1 500	700
8	140	2 288	99,84	32,4	55,2		1,10	370-390	1 000	700
9	152	2 296	99,80	31,1	55,3		1,11	370-390	1 000	1 400
10	164	2 300	99,72	30,4	56,0		1,11	370-390	500	1 400
11	176	2 275	99,14	30,5	54,4		1,09	370-390	500	2 100
12	188	2 276	98,00	33,6	57,1		1,09	370-390	1 750	1 050
13	200	2 272	97,36	33,0	57,7		1,09	370-390	1 500	1 050
14	212	2 232	96,63	31,9	56,4	9,4*	1,07	370-390	1 250	1 050

*Volume de gaz x densité x 100
Poids total de MeOH

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU D.16

COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZSM-5, ESSAI B-6

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	c-C_4H_8	1-3 C_4H_6	i-C_4H_8	i-C_5H_{12}	n-C_5H_{12}
5	4,64	1,58	0,161	8,78	0,081	4,48	1,94	0,016	0,023	0,085	0,722	0,128
23,2	15,41	4,99	0,524	28,89	0,272	12,95	5,25	0,054	0,085	0,294	1,67	0,336
29,7	14,39	4,33	0,851	24,39	0,387	10,74	4,03	0,080	0,110	0,409	1,24	0,236
76,7	7,15	1,69	0,59	12,54	0,244	7,94	2,81	---	0,272	0,069	1,25	0,279
95,7	17,9	3,93	1,27	23,38	0,564	12,93	4,61	0,132	0,64	0,17	1,65	0,28
102,7	15,2	3,37	1,50	21,29	0,675	12,81	4,08	0,158	0,76	0,21	1,75	0,29
118,7	19,3	3,98	2,78	22,5	1,06	13,27	3,97	0,215	1,04	0,29	1,65	0,26
126,7	13,6	2,88	2,12	16,65	0,85	10,67	3,04	0,192	0,86	0,26	1,49	0,21
143,2	19,94	4,11	3,64	19,03	1,18	10,76	2,69	0,241	0,09	0,32	1,23	0,15
149,7	15,35	3,08	4,31	15,59	1,16	10,49	2,63	0,24	1,01	0,312	1,48	0,18
155,4	17,33	3,61	4,36	17,99	1,34	11,77	2,76	0,28	1,20	0,377	1,39	0,144
167,4	17,90	3,20	5,52	15,38	1,51	10,89	2,60	0,31	1,35	0,40	1,52	0,175
179,4	15,73	2,81	3,20	10,91	0,77	6,42	1,73	0,14	0,55	0,13	0,88	0,103
191,0	19,78	3,06	4,10	10,55	1,05	6,15	1,69	0,18	0,84	0,23	0,88	0,103
203,4	17,04	2,32	3,64	7,45	0,93	4,23	1,11	0,12	0,44	0,14	0,64	0,058
215,3	16,25	2,07	2,69	7,98	1,02	6,52	1,29	0,158	0,50	0,21	1,09	0,081
228,1	14,37	1,94	4,53	8,85	1,59	8,09	1,53	0,238	0,52	0,44	1,42	0,096
229	14,36	1,85	5,09	8,44	1,70	8,12	1,42	0,222	0,42	0,36	1,49	0,10

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU D.17

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZSM-5, ESSAI B-6

NOS D'ESSAIS	TEMPS (h)	(% POIDS) ANALYSE DE L'ESSENCE					PHASE AQUEUSE		
		P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
1	24	29,52	8,21	4,40	57,86	1,24	0,238	0,033	0,107
2	36	34,93	11,19	5,29	48,59	1,09	0,06	---	0,139
3	44	37,71	11,95	5,17	45,16	0,98	0,077	0,099	0,155
*									
4	68	39,38	13,76	5,50	41,36	1,50	0,087	0,006	0,121
5	92	39,91	17,69	5,92	36,48	1,68	0,079	0,01	0,161
6	116	39,58	24,96	6,17	29,28	2,33	0,120	0,01	0,181
7	128	41,05	26,06	6,06	26,83	2,68	0,166	0,009	0,194
8	140	37,37	27,97	6,50	28,16	2,62	0,165	0,009	0,209
9	152	40,18	21,21	6,02	32,59	3,75	0,203	0,029	0,243
10	164	37,75	23,35	5,92	32,98	3,84	0,277	0,012	0,267
11	176	44,06	17,79	5,40	32,75	7,06	0,858	0,092	0,307
12	188	42,17	22,84	7,07	27,91	5,39	0,200	0,105	0,219
13	200	44,26	21,21	6,85	27,68	6,32	2,64	0,182	0,245
14	212	41,04	23,05	8,36	27,55	6,65	3,37	0,221	0,237

*Pannes électriques d'une durée de 28 heures

D.3 Résumé des essais B-1 à B-7 sur le ZSM-5

Le tableau D.18 présente un bref résumé des travaux effectués et des difficultés rencontrées durant toute la série d'essais B-1 à B-7 avec le catalyseur ZSM-5 préparé au CRIQ.

TABLEAU D.18
RÉSUMÉ DES ESSAIS B-1 A B-7 AVEC LE ZSM-5

ESSAI	DURÉE (d)	TRAVAUX EXÉCUTÉS
B-1	12	- démarrage et vérification du PDU - variation des conditions expérimentales - modification et/ou ajustement du PDU (vannes, réacteurs, condenseur, etc.) - variation du taux de recirculation - installation de 2 G.C. directement sur le système. Mise au point des méthodes d'analyse pour les produits gazeux et liquides - essai de régénération du catalyseur
B-2	7	- essai sans recirculation des gaz - plusieurs arrêts électriques du circuit de l'Hydro-Québec - désactivation rapide du catalyseur
B-3	2	- désactivation due aux coupures de courant
B-4	10	- deux coupures de courant - pas de recirculation des gaz
B-5	8	- chargement du réacteur avec du catalyseur frais - variation du taux de recirculation des gaz - panne électrique
B-6	9	- essai d'optimisation de la pression et du taux de recirculation des gaz - recirculation d'azote dans le catalyseur avant l'introduction du méthanol - panne électrique
B-7	9	- chargement de catalyseurs frais - recirculation d'azote avant le début de la réaction - démontage d'une vanne unidirectionnelle endommagée - conditions expérimentales similaires à celles de l'essai T-7 avec le ZMQ-TB4B

D.4 Essais avec le ZMQ-TB4B

Le ZMQ-TB4B a fait l'objet de sept essais différents dans l'UDP. Les conditions expérimentales et les résultats des essais T-2 à T-5, arrêtés prématurément, sont présentés ci-après.

Essai T-2

Cet essai n'a duré que dix jours. Un problème mécanique a provoqué l'entrée d'air dans le système par la succion de la pompe de méthanol. Le catalyseur s'est donc désactivé prématurément.

Les conditions d'opération sont données au tableau D.19 et les résultats aux tableaux D.20 et D.21.

Essai T-3

Le catalyseur utilisé durant l'essai T-3 est le catalyseur régénéré de l'essai T-2. Après sept jours d'essai, le méthanol dans la phase aqueuse a augmenté jusqu'à 5,5%. La réaction a donc été arrêtée.

Les conditions expérimentales utilisées sont:

Pression du réacteur, kPa:	1 200
Température du réacteur, °C:	375
Taux de recirculation, cc/min:	750
Vitesse spatiale, h^{-1}:	1,2

et les résultats obtenus sont donnés aux tableaux D.22 et D.23.

TABLEAU D.19

RENDEMENT EN PRODUIT (ZMQ-TB4B, ESSAI T-2)

NO D'ESSAI	TEMPS (h)	POIDS MeOH TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MeOH (%)	TAUX DE RENDEMENT PAR RAPPORT AU MeOH (% POIDS)		VITESSE SPATIALE PONDÉRALE (h^{-1})	TEMPÉRATURE RÉACTEUR NO 2 (°C)	TAUX DE RECYCLAGE (mL/min)	PRESSION (kPa)
				ESSENCE BRUTE	EAU				
0	24	4 042	99,86	28,6	56,2	0,90	375	1 000	1 300
1	48	5 608	99,87	31,5	55,5	1,24	375	1 000	1 300
2	72	5 556	99,81	32,8	54,7	1,23	375	1 200	1 300
3	96	5 667	99,48	33,3	55,4	1,26	375	1 200	1 300
4	119	5 526	99,33	31,3	52,1	1,28	375	1 000	1 300
5	143	5 434	99,63	34,0	56,6	1,20	375	1 000	1 300
6	167	5 521	99,73	21,7	36,8	1,22	375	750	1 300
7	191	5 728	99,56	32,7	57,2	1,27	375	750	1 300
8	215	5 679	98,96	32,9	56,2	1,26	375	750	1 300
9	239	5 760	97,37	31,6	55,8	1,28	375	750	1 300

Wt of ZMQ-TB4B: 187,9 g

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU D.20
COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZMQ-TB4B, ESSAI T-2
(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	t-C_4H_{10}	1-3 C_4H_6	i-C_4H_8	i-C_5H_{12}	n-C_5H_{12}
10,25	2,70	1,05	0,978	6,50	0,536	3,99	1,43	0,105	0,442	0,135	1,16	0,194
23,2	14,82	4,51	1,75	14,36	0,868	5,75	2,03	0,157	0,668	0,199	1,28	0,220
47,2	16,35	5,15	2,94	14,06	1,24	5,34	1,80	0,200	0,867	0,249	1,12	0,179
71,3	10,15	3,14	3,52	10,09	1,35	5,24	1,40	0,211	0,856	0,257	1,24	0,146
95,2	10,83	2,65	2,20	8,69	1,46	5,18	1,20	0,222	0,829	0,265	1,28	0,121
119,4	9,73	2,56	3,21	8,76	1,91	5,61	1,34	0,280	1,06	0,347	1,54	0,150
143,1	10,78	2,81	4,08	9,39	1,76	5,20	1,33	0,270	1,02	0,328	1,27	0,139
167,6	9,56	2,54	2,72	10,02	1,21	6,04	1,65	0,219	0,857	0,283	1,66	0,199
191,5	15,02	4,29	4,57	11,05	3,85	4,89	1,45	0,442	1,56	0,547	1,17	0,163
215,2	13,10	3,19	4,76	9,08	4,83	4,79	1,17	0,474	1,52	0,576	1,19	0,116
239,3	8,69	2,08	5,81	7,18	6,19	4,71	1,01	0,518	1,46	0,631	1,29	0,097

TABLEAU D.21

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZMQ-TB4B, ESSAI T-2

NOS D'ESSAIS	TEMPS (h)	(% POIDS) ANALYSE DE L'ESSENCE					PHASE AQUEUSE		
		P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
0	24	36,38	20,28	7,61	35,72	1,59	0,138	0,050	0,236
1	48	36,84	24,89	7,41	30,86	1,74	0,129	0,008	0,256
2	72	35,41	29,16	7,83	27,60	2,69	0,192	0,009	0,281
3	96	32,02	30,28	8,81	28,89	4,60	0,520	0,008	0,311
4	119	38,40	29,13	7,59	24,89	4,01	0,671	0,026	0,331
5	143	35,47	31,34	8,08	25,11	3,48	0,372	0,035	0,317
6	167	36,97	28,76	8,26	26,01	3,18	0,266	0,003	0,267
7	191	32,15	36,19	7,47	24,19	2,00	0,441	0,013	0,339
8	215	36,18	35,38	7,15	21,30	2,51	1,10	0,088	0,335
9	239	37,55	34,76	6,81	20,87	3,40	2,63	0,394	0,317

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

Essai T-4

Le catalyseur de l'essai T-3 régénéré à une pression de 1 200 kPa en recirculant les gaz de combustion a été utilisé pour l'essai T-4. Cependant après 4 jours d'opération, le méthanol dans la phase aqueuse atteignait 1,37% et le système a été arrêté. Le catalyseur est resté endommagé par l'entrée d'air dans le système durant l'essai T-2.

Les conditions d'opération étaient similaires à celles de l'essai T-3 et les résultats de l'essai T-4 sont présentés au tableau D.24.

Essai T-5

Le catalyseur utilisé durant les essais T-2 à T-4 s'est désactivé rapidement. Même si la régénération était toujours surveillée de très près, le catalyseur n'a pas montré d'amélioration.

Une nouvelle "batch" de catalyseurs a été préparée et utilisée durant l'essai T-5. Malheureusement, le contenu en méthanol de la phase aqueuse est devenu trop élevé après seulement 9 jours d'opération et l'essai a été arrêté.

Les conditions d'opération sont montrées au tableau D.25 et les résultats aux tableaux D.26 et D.27.

D.5 Résumé des essais T-1 à T-7

Afin de réunir les principaux éléments des essais T-1 à T-7, un résumé des travaux effectués et des problèmes rencontrés est présenté au tableau D.28.

TABLEAU D.22

COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZMQ-TB4B, ESSAI T-3

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	i-C_4H_{10}	n-C_4H_{10}	t-C_4H_8	1-3 C_4H_6	i-C_4H_8	i-C_5H_{12}	n-C_5H_{12}	H_2	N_2	CO	CO_2
2,5	0,548	0,250	0,256	2,32	0,134	1,97	0,788	0,032	0,156	0,046	0,938	0,172	0,872	90,19	0	0
5,4	1,56	0,73	0,616	5,21	0,304	3,75	1,51	0,069	0,327	0,095	1,44	0,282	2,19	80,66	0,19	0
11,2	3,95	1,71	1,31	8,34	0,601	4,72	1,88	0,113	0,533	0,142	1,44	0,277	4,10	69,55	0,30	0,08
23,3	8,27	2,70	2,01	11,30	0,887	5,58	2,07	0,156	0,730	0,206	1,438	0,262	9,32	49,78	6,8	0,227
30,3	6,71	3,04	2,30	8,97	0,973	5,05	1,86	0,159	0,773	0,219	1,351	0,296	6,42	63,77	4,9	0,014
47,2	15,46	3,24	2,32	11,52	1,04	5,61	1,64	0,153	0,720	0,195	1,287	0,184	21,61	17,79	23,34	0,085
71,3	15,65	2,79	4,82	10,83	1,63	6,04	1,67	0,212	1,02	0,262	1,39	0,182	19,83	18,12	22,96	1,42
95,4	15,74	2,89	7,25	8,74	3,07	5,17	1,30	0,319	1,41	0,387	1,297	0,141	20,00	12,37	23,38	0,160
119,2	17,0	2,74	6,10	8,24	3,41	5,12	1,24	0,357	1,49	0,443	1,33	0,137	19,50	13,95	21,35	0,753
143,3	9,61	1,87	6,98	5,63	7,14	3,66	0,839	0,441	1,10	0,526	1,12	0,097	20,35	10,39	22,52	0,563
167,3	1,09	0,053	0,357	0,215	0,231	0,185	0,047	0,016	0,026	0,021	0,074	0,006	19,30	14,14	22,97	---

TABLEAU D.23

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZMQ-TB4B, ESSAI T-3

NOS D'ESSAIS	TEMPS (h)	POIDS DE MÉTHANOL TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MÉTHANOL (%)	(% POIDS) TAUX DE RENDEMENT PAR RAPPORT AU MÉTHANOL		ANALYSE DE L'ESSENCE					PHASE AQUEUSE		
				ESSENCE	EAU	P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
0	24	4 529	99,87	26,9	53,4	34,43	19,15	7,30	39,11	1,85	0,129	0,027	0,238
1	48	5 751	99,87	28,5	54,6	38,66	21,31	6,53	33,51	2,91	0,133	0,009	0,268
2	72	5 778	99,84	31,3	54,9	39,87	22,00	7,54	30,54	3,56	0,161	0,010	0,284
3	96	5 795	99,69	33,6	55,4	38,14	30,31	6,80	24,76	3,85	0,306	0,058	0,316
4	120	5 774,6	99,64	32,3	55,4	35,16	32,79	6,73	25,32	4,14	0,357	0,021	0,340
5	144	5 801,4	99,41	26,4	56,6	34,06	32,82	7,20	25,92	5,47	5,591	---	0,327
6	168	5 791	---	---	59,96	---	---	---	---	---	---	4,53	---

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU D.24

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZMQ-TB4B, ESSAI T-4

NO D'ESSAI	TEMPS (h)	POIDS DE MÉTHANOL TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MÉTHANOL (%)	TAUX DE RENDEMENT PAR RAPPORT AU MÉTHANOL (% POIDS)		(% POIDS)							
						ANALYSE DE L'ESSENCE					PHASE AQUEUSE		
				ESSENCE BRUTE	EAU	P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
0	24	3 649	99,85	28,3	53,7	35,28	22,42	8,43	33,87	3,08	0,146	0,027	0,232
1	48	5 547	99,75	34,2	54,9	38,03	30,56	6,98	24,43	4,02	0,250	0,015	0,304
2	72	5 766	99,33	32,0	55,4	38,57	32,09	6,88	22,47	4,20	0,672	0,098	0,340
3	96	5 774	98,63	30,8	55,4	38,17	32,63	6,61	22,59	5,01	1,37	0,367	0,347

CRIQ

TABLEAU D.25
CONDITION D'OPÉRATION ZMQ-TB4B, ESSAI T-5

NO D'ESSAI	TEMPS (h)	POIDS MeOH TRAITÉ (g)	CONVERSION DE MÉTHANOL (%)	VITESSE SPATIALE PONDÉRALE (h^{-1})	TEMPÉRATURE RÉACTEUR NO 2 (°C)	TAUX DE RECYCLAGE mL/min	PRESSION kPa
0	24	3 445	99,78	0,85	375	750	1 200
1	48	4 604	99,89	1,14	375	1 000	1 200
2	72	4 645	99,89	1,15	375	750	1 200
3	96	4 598	99,87	1,13	375	750	1 200
4	120	4 600	99,69	1,14	375	750	1 200
5	144	4 619	99,21	1,14	375	750	1 200
6	168	4 617	93,25	1,14	375	750	1 200
7	192	4 617	88,13	1,14	375	750	1 200

Poids du ZMQ-TB4B: 168,8 g

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU D.26

COMPOSITION DES GAZ LÉGERS DE RECYCLAGE - ZMQ-TB4B, ESSAI T-5

(% MOLE)

TEMPS (h)	CH_4	C_2H_6	C_2H_4	C_3H_8	C_3H_6	$i\text{-}C_4H_{10}$	$n\text{-}C_4H_{10}$	$t\text{-}C_4H_8$	$1\text{-}3\ C_4H_6$	$i\text{-}C_4H_8$	$i\text{-}C_5H_{12}$	$n\text{-}C_5H_{12}$	H_2	N_2	CO	CO_2
6,4	1,10	0,46	0,38	3,70	0,27	2,87	1,11	0,05	0,23	0,07	1,19	0,28	1,96	80,12	5,23	—
23,5	9,95	4,13	0,91	16,20	0,68	6,67	2,66	0,114	0,50	0,15	1,74	0,32	8,42	37,73	4,15	1,52
47,2	18,62	6,49	2,22	19,98	1,33	7,04	2,62	0,15	0,69	0,19	1,25	0,22	14,87	7,62	10,02	1,72
71,5	18,17	5,68	2,62	18,37	1,42	7,23	2,41	0,17	0,79	0,21	1,39	0,22	15,56	7,51	11,76	1,42
95,3	15,51	4,38	4,49	15,81	1,80	7,93	2,29	0,22	1,03	0,28	1,88	0,25	10,59	20,75	8,35	1,12
119,5	12,52	3,23	6,00	12,93	2,81	7,64	1,86	0,27	1,16	0,32	1,88	0,19	17,07	11,19	14,4	0,95
143,2	12,16	3,55	5,08	14,00	3,41	8,41	2,34	0,33	1,25	0,41	2,49	0,24	16,59	10,83	12,54	—
167,2	8,27	2,15	7,69	9,40	5,21	5,64	1,56	0,34	0,87	0,40	1,78	0,19	14,88	7,83	12,22	—
191,1	6,12	1,27	5,75	5,25	3,73	3,11	0,722	0,173	0,378	0,195	0,735	—	13,90	7,99	11,76	—

TABLEAU D.27

COMPOSITION DE L'ESSENCE BRUTE ET DE LA PHASE AQUEUSE - ZMQ-TB4B T-5

NUMERO D'ESSAI	(% POIDS)									
	TAUX DE RENDEMENT		ANALYSE DE L'ESSENCE					ANALYSE DE L'EAU		
	ESSENCE	EAU	P	O	N	A	D	MeOH	DME	ACÉTONE
1	27,3	54,6	36,67	13,84	6,32	43,18	1,66	0,109	0	0,208
2	29,3	55,4	36,71	16,23	5,91	38,15	2,47	0,109	0,007	0,228
3	30,3	55,0	40,78	19,11	7,16	32,95	3,67	0,126	0,026	0,255
4	31,3	55,2	42,76	20,80	6,74	29,70	5,59	0,314	0	0,291
5	30,4	55,4	42,40	20,58	6,82	30,20	4,35	0,795	0,018	0,293
6	23,2	55,3	33,79	22,65	7,15	36,40	7,18	6,754	5,2	0,254
7	16,7	53,9	31,71	23,30	8,08	36,90	9,20	11,87	8,06	0,178

CRIQ CENTRE DE RECHERCHE INDUSTRIELLE DU QUÉBEC

TABLEAU D.28
RÉSUMÉ DES ESSAIS T-1 à T-7

ESSAI NO	NOMBRE de JOUR	COMMENTAIRES SUR LE FONCTIONNEMENT
T-1	26	- essai pour optimiser les paramètres - catalyseur toujours actif après 27 jours - panne électrique de 5 minutes
T-2	10	- catalyseur frais - succion d'air par la pompe de méthanol - régénération du catalyseur
T-3	7	- le catalyseur est resté endommagé par la succion d'air de l'essai no 2
T-4	4	- le catalyseur régénéré à nouveau n'a pas donné de meilleurs résultats
T-5	9	- catalyseur frais - peu performant - régénération du catalyseur - clapet de retenue enlevé
T-6	20	- bonne performance mais on peut voir que le catalyseur régénéré ne donne pas d'aussi bons résultats que du catalyseur frais
T-7	25	- catalyseur frais - bonne activité - aucun bris ou arrêt durant 25 jours